

المعالجة الحيوية للتخلص من بقايا ومخلفات المبيدات في المكونات البيئية

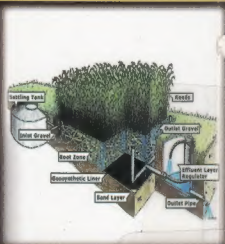
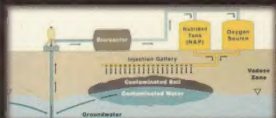
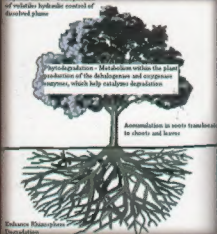
الأستاذ الدكتور

أ.د. زيدان هندی عبد الحمید زيدان

أستاذ كيمياء المبيدات و السموم

كلية الزراعة - جامعة عين شمس

Figure 10.10.1 - Translocation of relative hydraulic control of dissolved phase



الناشر

كافز جروب

٢٠١١-٢٠١٠

المعالجة الحيوية للتخلص من بقايا ومخلفات المبيدات في المكونات البيئية

زيدان هندي عبد الحميد

أستاذ كيمياء المبيدات والسموم
كلية الزراعة - جامعة عين شمس

الناشر

كائز جروب

٢٠١٦/٢٠١٠

المعالجة الحيوية للتخلص من بقايا ومخلفات المبيدات في المكونات البيئية

إعداد

أ.م. زيدان هندي عبد الحميد

أستاذ كيمياء المبيدات والسموم

كلية الزراعة - جامعة عين شمس

** الناشر

كانزا جروب

١٦ شارع الفلاح - برج الهدى - متفرع من شارع شهاب - المهندسين

الجيزة - جمهورية مصر العربية

ت/ف: ٣٣٠٥٣٦٠١ - ٣٣٠٥٣٦٠٢ - ٣٣٠٥٣٦٠٥ (٢٠٢)

** الطبعة

الاولى ٢٠١٠ (جميع حقوق الطبع والنشر محفوظة للناشر)

** رقم الايداع ٢٠٠٩/١٥٧٠٧

لا يجوز طبع أو استنساخ أو نقل أو تصوير أي جزء من مادة
الكتاب بأي طريقة كانت إلا بإذن كتابي مسبق من الناشر

إهداء
إلي

أساتذتي وزملائي

بكلية الزراعة - جامعة عين شمس والجامعات الأخرى ومراكز البحوث والمعاهد
البحثية
لما قدموه لي من عون صادق

أبنائي الأعزاء

عمرو زيدان ، أيمن زيدان ، خالد زيدان
وفقههم الله .. فقد كانوا وما زالوا عوناً وسنداً لنا كل الوقت

أحفادي

جمانة خالد
مريم خالد

سلمى أيمن
سليم أيمن

زياد عمرو
زينة عمرو

إلى
والدي ووالدتي

رحمة الله عليهما

إلى الزوجة العزيزة الفاضلة الزوجة التي شاركتني مر الحياة وحلوها ..

وكانت لي عوناً كبيراً .. ولأسرتي خير راعيا

المرحومة بإذن الله تعالى

أ.د. نجوى محمود محمد حسين

رئيس بحوث معهد بحوث وقاية النبات

مركز البحوث الزراعية -- وزارة الزراعة

اللهم يا حنان يا منان يا واسع الغفران اغفر لهم وارحمهم وعافهم واعفوا عنهم

واكدرهم نزلهم ووسع مدخلهم وأغسلهم بالماء والثلج والبرد

ونقمهم من الذنوب والخطايا كما ينقى الثوب الأبيض من الدنس

المحتويات

الصفحة	الموضوع
١	تقديم الكتاب
٥	الباب الأول : مدخل عن رؤى المعالجة الحيوية للمبيدات والملوثات الكيميائية الأخرى باستخدام الكائنات الحية
٥	أولاً : مقدمة عن ماهية المعالجة الحيوية للمبيدات وغيرها من الكيميائيات الملوثة للبيئة
١٣	ثانياً : الرؤى الخاصة بالمعالجة الحيوية
١٣	- ما هي المعالجة الحيوية
٢٠	- ما هو الجديد في موضوع المعالجة الحيوية
٢٧	ثالثاً : الميكروبات والإنسان والنباتات : داء ودواء وغذاء
٢٧	- السؤال الأول : ما هي الميكروبات والدور الذي تلعبه في الأماكن التي توجد فيها ؟
٣٣	- السؤال الثاني : ماذا عن العلاقة بين الإنسان والميكروبات ؟
٣٥	دورة النتروجين
٣٦	دورة الكربون
٣٧	دورة الكبريت
٣٨	الميكروبات كنواء
٤٣	- السؤال الثالث : ماذا تعنى بعلم الأحياء الدقيقة ؟
٤٣	الطحالب - البروتوزوا - الفطريات
٤٤	الفيروسات - البكتريا
٤٩	طرق تيويب الميكروبات
٥١	- السؤال الرابع : ما هي العلاقة بين الإنسان والميكروبات والنباتات
٥٤	رابعا : نظرة شاملة عن المعالجة الحيوية (مأخوذة من شبكة المعلومات الدولية)

- ٥٤ ١- المخلفات أو العوالم العضوية الضارة
- ٥٤ ٢- الملوثات الأكثر شيوعاً
- ٥٤ ٣- المعالجة الحيوية
- ٥٥ ٤- استخدام المعالجة الحيوية
- ٥٥ ٥- أسباب اللجوء للمعالجة الحيوية
- ٥٥ ٦- الكيمائيات التي يصعب هضمها أو تحليلها
- ٥٥ ٧- الفاعلية
- ٥٦ ٨- التخلص من العناصر الثقيلة
- ٥٦ ٩- أنواع الكائنات الدقيقة
- ٥٦ ١٠- الخصائص النافعة
- ٥٦ ١١- أقسام المعالجة الحيوية
- ٥٧ ١٢- كيف تعمل المعالجة الحيوية
- ٥٧ ١٣- تقسيم البكتريا
- ٥٧ ١٤- عملية التمثيل الأساسية للبكتريا
- ٥٨ ١٥- رسم توضيحي للانتهيار الحيوى
- ٥٨ ١٦- الهضم اللا هوائى للنفايات والمخلفات العضوية
- ٥٩ ١٧- حقن المغذيات العضوية مع المعالجة الحيوية
- ٥٩ ١٨- الموائمة
- ٦٠ ١٩- تأثير درجة الحموضة على نمو الكائنات الدقيقة
- ٦٠ ٢٠- بعض الميكروبات التي تستخدم فى المعالجة الحيوية
- ٦١ ٢١- أمثلة عن الميكروبات المستخدمة لهضم كيميائيات خاصة
- ٦١ ٢٢- أنواع البكتريا التقليدية المستخدمة فى المعالجة الحيوية
- ٦٢ ٢٣- اختيار المعايير التكنولوجية للمعالجة الحيوية
- ٦٢ ٢٤- قيم الأكسجين المطلوب
- ٦٣ ٢٥- مراتب المعالجة الحيوية
- ٦٣ ٢٦- نظام المعالجة الحيوية التقليدية فى موضع النفايات

٦٣	٢٧- أمثلة عن المعالجة الحيوية في داخل الموقع
٦٤	٢٨- ضخ الهواء
٦٤	٢٩- المفاعل الحيوى
٦٥	٣٠- أمثلة عن المعالجة الحيوية خارج الموقع
٦٥	٣١- المعالجة الزراعية للأرض
٦٦	٣٢- عمل الركامات الحيوية
٦٦	٣٣- عمليات معالجة التربة
٦٧	٣٤- غسيل التربة
٦٧	٣٥- عملية معالجة الماء الأرضى
٦٨	٣٦- رسم توضيحي للمعالجة الحيوية
٦٨	٣٧- وقت المعالجة الحيوية
٦٩	٣٨- المواضع الملوثة
٧٠	- المعالجة الحيوية Bioremediation
٧١	• الباب الثانى : الميكروبيولوجى والانهيار الحيوى
٧١	١- مقدمة
٨٠	- المطاوعة الوراثية
٨١	- الاستجابة البيئية
٨٣	- مسارات التمثيل لانهيار المواد الغريبة
٨٨	- الايدروكربونات البترولية
١٠٤	- المركبات العطرية عديدة الحلقات
١٠٤	الايدروكربونات عديدة العطرية
١٠٨	الايدروكربونات الالفاتية الهالوجينية
١١٢	المركبات العطرية الهالوجينية
١١٥	- المراجع
١٢١	• الباب الثالث : فقد السمية وتنشيط المبيدات والكيميائيات الأخرى
	بواسطة الكائنات الدقيقة
١٢١	أولاً : فقد سمية المبيدات

١٣١	المراجع
١٣٢	ثانيا : تنشيط فاعلية المبيدات
١٣٤	ميكانيكية التنشيط
١٣٤	- فقد الهالوجينية
١٣٥	- الهالوجينية
١٣٦	- نتروزية نلامينات الثفلوية (تكوين النيتروسلامين)
١٣٩	- الأكسدة الفائقة (الايبوكسيدية)
١٤٢	- تمثيل أحماض فينوكسى الكاتوبك
١٤٤	- أكسدة الثيوانثيرات
١٤٥	- التحلل المائي للاسترات - تنشيطات أخرى
١٤٩	- التعطيل أو التبطيل أو فقد السمية
١٥١	- التغير في طيف السمية
١٥٢	- المخاطر من الانهيار الحيوى
١٥٣	المراجع
١٥٧	* الباب الرابع : حركية الانهيار الحيوى للملوثات العضوية والحدود الدرجة لمغذيات الكائنات الدقيقة
١٥٧	أولا : حركية المبيدات والملوثات البيئية
١٥٨	- العمليات المرتبطة بالنمو
١٦٥	- الانهيار الحيوى بواسطة الكائنات غير النامية
١٦٨	- حركات الرتبة صفر
١٧٠	- حركات الرتبة الأولى
١٧٨	- الانتشار والامتصاص
١٨٣	تمثيل أحد المواد الوسيطة خلال النمو على آخر
١٨٦	- حركات رتبة الثلاثة أنصاف
١٨٧	- حركات العمليات الفطرية
١٨٨	- المركبات الثابتة
١٩٠	- المراجع

١٩٣	ثانيا : الحدود الحرجة لمغذيات الكائنات الدقيقة
٢٠٥	- المراجع
٢١١	* الباب الخامس : الهندسة الحيوية للأراضي والمياه الجوفية ودور التمثيل المرافق على الملوثات
٢١١	أولا : الهندسة الحيوية فى المعالجة بالميكروبات للتخلص من الملوثات
٢١٢	- خصائص المنبت أو مادة الوسط
٢١٢	- الأرض / تحت السطح
٢١٣	- الماء الأرضى
٢١٣	- النشاط الميكروبي فى التربة والماء الأرضى
٢١٥	- خصائص أو صفات الملوث
٢١٦	- الصفات الطبيعية الكيميائية
٢١٧	- الخصائص الميكروبيولوجية
٢١٩	- أمثلة عن تكنولوجيا عملية الهندسة الحيوية لمعالجة التربة والمياه الجوفية
٢١٩	الضح والمعالجة
٢٢٠	التهوية الحيوية
٢٢١	المعاملة الحيوية للأرض
٢٢٣	مفاعلات الطين أو الملاط رقيق القوام
٢٢٤	نظم المعاملة المشتركة (قطار المعاملة)
٢٢٥	دراسة وتعميم افتراضية
٢٢٥	مثال عن سيناريو النظام
٢٢٥	تقييم الموقع
٢٢٧	تصميم المعالجة
٢٢٨	نظام المعالجة الحيوية المقترح
٢٢٩	الاستكشاف
٢٣٠	الاقفال أو الانتهاء
٢٣١	أنوع المشاكل المؤثرة

٢٣١	الاستنتاجات والخلاصة
٢٣٢	- المراجع
٢٣٥	ثانياً : التمثيل المرافق للملوثات البيئية والمبيدات
٢٣٧	- المواد الوسيطة والتفاعلات
٢٤١	- التفسيرات
٢٤٤	- الاثريمات ذات الوسائط المتعددة
٢٤٩	- التأثيرات البيئية المؤثرة
٢٥٥	- مراجع
٢٥٩	* الباب السادس : تأثير التركيب الكيميائي للملوثات والعوامل البيئية على الانهيار الحيوى
٢٥٩	أولاً : تأثير التركيب الكيميائي على الانهيار الحيوى للملوثات
٢٦١	- التعميمات
٢٦٣	- أسباب الثبات
٢٧٤	- التنبؤ بحدوث الانهيار الحيوى
٢٧٦	- المراجع
٢٧٧	ثانياً : تأثيرات العوامل البيئية على الانهيار الحيوى
٢٧٩	- العوامل اللا حيوية
٢٨١	- الامدادات الغذائية
٢٨٩	- الوسائط المتعددة
٢٩٢	- التنشيط
٢٩٧	- الافتراس
٣٠٠	- النباتات النامية
٣٠١	- الانهيار الحيوى اللا نهائى
٣٠٦	- المراجع
٣٠٩	الباب السابع : التنبؤ بنوعية وخصائص منتجات عملية الانهيار الحيوى
٣٠٩	الأسباب العملية التى تستدعى الحاجة لمعلوماتية عن نواتج الانهيار

الحوي

- ٣١٤ - المركبات العطرية وأحادية ومتعددة الحلقات : الهيدروكسلة وتكوين الكينون
- ٣١٧ - المركبات العطرية غير الحلقية : اختزال الروابط الزوجية
- ٣١٨ - المواد العطرية وحيدة الحلقة : انقسام الحلقة
- ٣١٨ - مركبات PAH's : انقسام الحلقة
- ٣١٩ - المواد العطرية وحيدة الحلقة : الكربوكسلة
- ٣١٩ - الألكانات الحلقية : الأكسدة
- ٣٢٠ - مجاميع المثل
- ٣٢١ - الألكانات (ك يد) (ك يد) : فقد الأندروجين
- ٣٢٢ - مجاميع الألكيل [R(CH₂)_n CH₃] : الأكسدة تحت الطرفية
- ٣٢٢ - الألكينات وغيرها من المركبات ذات الروابط الزوجية : الاختزال والأكسدة والهدرجة
- ٣٢٣ - الألكينات والمركبات الأخرى ذات الروابط الزوجية : تكون الأيبوكسيد
- ٣٢٣ - الألكينات والمركبات الأخرى ذات الروابط الثلاثية : الاختزال
- ٣٢٤ - أحماض الكربوكسيليك (RCOOH) : فقد الكربوكسلة والاختزال
- ٣٢٥ - أحماض الكربوكسيليك (RCOOH) والكحولات (RCH₂ OH) : تكوين الاستر
- ٣٢٥ - أحماض الكاربوك [R (CH₂)_n COOH] والألكانات [H(CH₂)_nCH₃] ومجاميع الألكيل : الأكسدة بيتا
- ٣٢٧ - مجاميع الأندروكسيل (ROH) : تكوين المظلة والاثيرية (ROR')
- O
||
- ٣٢٨ - الاسترات (RC OCH₂R') : التحلل المائي
- ٣٢٩ - الاثيرات (ROR') : الانقسام
- ٣٢٩ - المواد العطرية الهالوجينية : فقد الهالوجين الاختزالي
- ٣٣١ - الألكانات والألكينات الهالوجينية : فقد الهالوجين الاختزالي

- ٣٣٣ - المركبات الهالوجينية : فقد الهالوجين بالتحلل المائي
- ٣٣٤ - المركبات الهالوجينية : فقد الايدروجين والهالوجين
- ٣٣٤ - المركبات الهالوجينية : هجرة الهالوجين
- ٣٣٥ - المركبات التي تحتوى على نـراى هالوميثيل RCF3 , RCCI3 : التحول
- ٣٣٥ - المركبات الهالوجينية : التحول إلى مشتقات مثيل ثيو
- ٣٣٦ - الأمينات : فقد الأمين الاختزال
- ٣٣٧ - الأمينات : فقد الأمين عن طريق التحلل المائي
- ٣٣٨ - الأمينات : الأسلة
- ٣٣٩ - مركبات الأمينات : ن - مثلة
- ٣٣٩ - الأمينات : ن أكسدة
- ٣٤١ - الأمينات : التحول إلى المركبات النتروجينية الحلقية غير المتجانسة
- ٣٤٢ - الأمينات : الازدواجية
- ٣٤٣ - الأمينات الثانوية (RNHR') : ن - نـرزه
- ٣٤٤ - الأمينات : لإضافة الكبريت
- ٣٤٤ - الكيل أمينات $RN(ALK)_2$, $RN(ALK)_3$, $RNHALK$: فقد الالكلة
- ٣٤٥ - الكاربامات (RC' - NHR') : والأميدات (RC NH2) : الانقسام
- ٣٤٦ - النتريلات (RC = N) : التحول إلى الأميدات وأحماض كربوكسليك
- ٣٤٧ - مركبات ن - نيتروزو (نيتروسامينات) : فقد النيتروزوية
- ٣٤٧ - أزوبنزينات : الاختزال
- ٣٤٧ - مركبات نيترو (RNO2) : الاختزال
- ٣٤٩ - مركبات نيترو : فقد النترنة بالتحلل المائي
- ٣٤٩ - مركبات نيترو : فقد النترنة بالاختزال
- ٣٤٩ - استرات النترات (RONO2) : الانقسام
- ٣٥٠ - الرابطة كربون - كبريت : الانقسام

- ٣٥١ - استرات السلفات (ROSO3H) : الانقسام
- ٣٥١ - الثيولات (RSH) : المثلة
- ٣٥١ - الثيولات : الديمرة
- ٣٥٢ - الثيواتيرات (RSR') : الأكسدة
- ٣٥٣ - الديلبيدات (RSSR) : الانقسام
- ٣٥٣ - استرات الفوسفات : الانقسام
- ٣٥٤ - الفوسفوروثيولات : الانقسام
- ٣٥٥ - فوسفوروثيولات : الانهيار
- ٣٥٦ - فوسفوروداثيولات : الانقسام
- ٣٥٧ - الفوسفونات : الانقسام
- ٣٥٧ - نراى أريل فوسفات : الانقسام
- ٣٥٨ - تقاعلات الإضافة
- ٣٦٠ - المراجع
- ٣٦٥ الباب الثامن : تكنولوجيا المعالجة الحيوية في داخل وخارج الموقع
وفي الوسط الصلب وفي المفاعلات الحيوية
- ٣٦٥ أولا : تكنولوجيا المعاملة الحيوية في داخل الموقع وفي الوسط
الصلب
- ٣٦٨ - معاملة الأرض وتجهيز المرائد وعمل بالانت للتربة
- ٣٧٥ - المعالجة النباتية
- ٣٨٠ - التهوية الحيوية والرفع الحيوي
- ٣٨١ - عمل الكميوسنت
- ٣٨٢ - الاستعادة الحيوية للماء الأرضي في نفس الموقع
- ٣٨٧ - المعالجة الحيوية الجوهرية أو الحقيقية
- ٣٨٨ - الزيت المنسكب في البحر
- ٣٩١ - فطر العفن الأبيض
- ٣٩٢ - المراجع
- ٣٩٥ ثانيا : تكنولوجيا المعالجة الحيوية : خارج الموقع وفي

المفاعلات الحيوية

- ٣٩٦ - المفاعلات الحيوية
- ٤٠٧ - المرشحات الحيوية
- ٤١٠ - التمثيل المرافق أو التصادفي
- ٤١١ - العمليات اللاهوائية
- ٤١٤ - المعاملة الميكروبية واللاميكروبية المشتركة
- ٤١٤ - التحولات الانزيمية
- ٤١٥ - المراجع
- ٤١٩ * الباب التاسع : التطعيم بلقاحات الميكروبات والمعالجة الحيوية للمعادن والملوثات غير العضوية الأخرى
- ٤١٩ أولاً : التطعيم بلقاحات الميكروبات بين النجاح والفشل والكائنات المهندسة وراثياً
- ٤٢١ النجاحات
- ٤٢٧ الفشل
- ٤٢٩ - تفسيرات عن أسباب الفشل
- ٤٢٩ - المواد المغذية المحددة
- ٤٣٠ - الخفض بواسطة المفترسات والطفيليات
- ٤٣٢ - عدم مقدرة البكتريا على الحركة بشكل واضح خلال التربة
- ٤٣٥ - استخدام مصادر كربون أخرى
- ٤٣٥ - الحاجة إلى مصدر الكربون لتعضيد النمو
- ٤٣٥ - تركيز الوسيط العضوي المنخفض جداً لتعضيد التضاعف
- ٤٣٦ - درجة الحرارة
- ٤٣٦ - درجة الحموضة
- ٤٣٦ - الملوحة
- ٤٣٧ - الكائنات الدقيقة المهندسة وراثياً
- ٤٤٢ - المراجع
- ٤٤٥ ثانياً : المعالجة الحيوية للمعادن وغيرها من الملوثات غير العضوية

٤٤٥	- الامتصاص والتراكم الحيوى
٤٤٨	- الاختزال
٤٥٠	- الذوبانية / الأكسدة
٤٥١	- الفرسيب
٤٥٢	- المثلة
٤٥٣	- الملوثات القوية
٤٥٥	- السيلينيوم
٤٥٦	- اليورانيوم
٤٥٧	- الفترات
٤٥٧	- السيانيد
٤٥٧	- الزرنيخ
٤٥٨	- الزئبق
٤٥٩	- المراجع
٢٦١	* الباب العاشر : اختبارات المعالجة الحيوية الأمانة للتخلص من المبيدات فى التربة والماء وملوثات الهواء
٢٦١	أولاً : اختبارات التخلص من المبيدات فى التربة والماء اعتماداً على الصفات الطبيعية والكيميائية
٢٦١	- مقدمة
٢٦٢	- اختبارات المعالجة
٢٦٣	- العلاقة بين تركيز المبيد - المعالجة
٢٦٥	- اختبارات المعالجة
٢٦٦	- خصائص الموقع
٢٦٧	- مصير ومآل المبيدات فى التربة
٢٦٧	- اقتراب ائزان الكتلة
٢٦٨	- ائزان كتلة المبيد
٢٦٨	- التوزيع بين التربة والماء
٢٧٠	- التوزيع بين الهواء والماء

- ٤٧٣ - النوباتية فى الماء
- ٤٧٣ - حركات فقد المبيد
- ٤٧٤ - العمليات التى تحدث فى التربة
- ٤٧٤ - التحلل أو الانهيار الضوئى
- ٤٧٦ - الانجراف السطحي
- ٤٧٧ - التسرب أو الضوئ
- ٤٧٨ - خصائص المبيد
- ٤٧٩ - بعض المبيدات الخاصة ذات الاهتمامات الخاصة
- ٤٧٩ - المبيدات الحشرية من الأيدروكربونات الكلورينية
- ٤٨٠ - المبيدات الحشرية للفوسفورية العضوية والمثيل كاربامات
- ٤٨٠ - مبيدات الحشائش
- ٤٨٠ * نماذج المعالجة
- ٤٨١ - المراجع
- ٤٨٣ ثقبيا : التكوين والانهيار الحيوى لملوثات الهواء
- ٤٨٧ - ثنائى أكسيد الكربون
- ٤٩٤ - أكاسيد النيتروز
- ٤٩٩ - أكسيد النيتريك
- ٥٠١ - أول أكسيد الكربون
- ٥٠٤ - الأيدروكربونات غير المتشعبة
- ٥٠٦ - هاليدات الألكيل
- ٥٠٨ - الروائح
- ٥٠٩ * المراجع
- ٥١٣ * المختصرات والمرادفات والتراكيب
- ٥٢٣ * دليل المصطلحات العلمية
- ٥٤٣ * قائمة مطبوعات أ.د. زيدان همدى عبد الحميد

تقديم الكتاب

بعد أن انتهيت من كتاب "مقومات اتخاذ قرار الإدارة المتكاملة للآفات والمبيدات والأعداء الطبيعية" استكمالا لسلسلة طويلة من الإصدارات عن المبيدات ما لها وما عليها أثرت أن أناول موضوع الانهيار الحيوي أو معالجة الأماكن التي توجد فيها متبقيات أو مخلفات غير مرغوبة من المبيدات باستخدام الكائنات الحية بأنواعها المختلفة . لقد حققت بعض الدول والمؤسسات نجاحات كاملة في هذا الاقتراب مما ساهم لحد كبير في تخليص البيئة من هذه السموم الفتاكة بعد أن استفحل الفساد والتلوث في جميع المكونات خاصة الماء والهواء والتربة والنباتات وغيرها مما انعكس سلبا على صحة الإنسان والبيئة الشاملة . لاشك أن هناك طرق فعالة كيميائية وطبيعية غير كيميائية تستطيع حل هذه المشكلة ولكن الاعتماد على الكيمائيات سوف يساهم في حل المشكلة جزئيا ولكنه سيؤدي إلى دخول كيمائيات أخرى في البيئة . قد يقول قائل وماذا في هذا الاقتراب طالما أننا نستخدم كيمائيات غير ضارة لا مقارنة بين سميتها بذاتها وسمية المبيدات التقليدية بكل ما تحتويه من مواد فعالة وإضافية وغيرها .

السؤال النامية ومن بينها مصر تعاني من مشكلة مخزون المبيدات الراكدة والتي فقدت صلاحيتها للاستخدام منذ سنوات طويلة وهناك تضارب في الآراء عن سبل التخلص منها بشكل آمن تبعاً للتشريعات الدولية والمحلية . البعض يؤيد فكرة محاولات إعادة أو تصحيح المكونات في حالة المستحضرات لأن هذا مستحيل مع المواد الفعالة وكلتا الحالتين لا يضمننا تحقيق الهدف من التعديل أو التصحيح لأن هذه المركبات حدث لجزء كبير منها تحول إلى مركبات أخرى بالقطع تكون أقل سمية عن المركبات الأصلية . البعض الآخر ينادي بإعادة استخدامها ضد نفس الأهداف من الآفات وعلى نفس المحاصيل القوصى بها شريطة أن يجري تحليل لتحديد محتواها من المادة الفعالة والتأكد من خواصها الطبيعية والكيميائية خاصة الذوبانية في الماء والاستحلاب أو التعلق وغيرها على أن يتم التعويض عن هذا النقص عن طريق رفع معدل الاستخدام . بالرغم من عدم اليقين في هذا الاقتراب إلا أن هذا يعتبر الطريق الأكثر أمانا للتخلص من هذه الرواكد . لا يجب نسيان الطرق الطبيعية لهم هذه المركبات عن طريق ترميضها للأشعة فوق البنفسجية أو ضوء الشمس حتى تتكسر وتحول إلى نواتج غير ضارة على البيئة مثل ثاني أكسيد الكربون والماء ... كل الطرق السابق ذكرها لها مميزاتا

وبعض العيوب حيث يصعب تحقيق هدم كامل (١٠٠%) للمواد الفعالة وإذا حدث ذلك نتساءل ماذا عن مصير المواد الإضافية وهي كيميائيات لا أمان مطلق عليها .

لذلك كان اقتراب المعالجة أو الهدم بالوسائل الحيوية أيا كانت بكتريا أو فطريات أو طحالب وغيرها من أهم الطرق التي يمكن عن طريقها التخلص من المواد الفعالة والإضافية بشكل قريب من الكمال حيث أن هذه الوسائل قد تستخدم هذه الكيمائيات كمصادر لغذائها أو تقوم عن طريق الإنزيمات التي تفرزها بتكسير هذه المبيدات بشكل يؤثر الإعجاب بل يصل لحد الإعجاز . لا يمكن تحقيق هذا الإعجاز دون الاختيار المناسب للكائن الحيوي وتوفير الظروف المناسبة كي يعمل ويؤدي دوره بكفاءة و نشاط وغير ذلك هو مطلوب منه . في هذا السبيل يجب التأكد من أن هذه الكائنات قد تفقد قدرتها على هدم المبيدات ومن ثم يجب تجديد المزارع الحيوية كلما أظهرت الاختبارات فقدانها للنشاط الهادم .

فسي هذا المقام أود التأكيد على أن البينات خاصة الأرضية في الدول النامية تحتوي على ثروات لا تحصى ولا تعد من الكائنات الدقيقة النشطة والفعالة في تكسير وهدم وتحويل العديد من أنواع الكيمائيات العضوية والتي يصعب التعامل معها بالوسائل الأخرى . سوف نقوم بتناول هذه الكائنات ودورها في المعالجة الحيوية للكيمائيات الطبيعية والمخلقة بالتفصيل في هذا الكتاب "كتيلا لقدرة الخالق العظيم الذي خلق كل شيء بقدر وفي أحسن تقويم" . لا يفوتني أن أنكر التوازن الطبيعي المذهل بين هذه الكائنات رغم اختلاف أنواعها أو أجناسها وبرغم وجودها معاً في نفس البيئة . لقد ساد هذا التوازن الطبيعي بقدرة الخالق الكريم لسنوات عديدة ولم يحدث الخلل إلا عندما تدخل الإنسان متعمداً أو عرضياً بسبب نشاطاته المختلفة ولتحقيق أهداف معيشية وبيئية معينة .

لا يمكن النسيان عن دور هذه الكائنات الدقيقة في إنتاج ما لا يحصى ولا يعد من المواد الطبيعية والكيميائية وغير الكيميائية اللازمة لأوجه الحياة المختلفة للإنسان على سطح الكرة الأرضية . هل نتجاهل الإنزيمات التي تنتجها هذه المخلوقات الدنية ؟ هل نتجاهل دورها في عمليات التمثيل والتحول الحيوي للمواد الغريبة عن البيئة ؟ الشيء بالشيء يذكر عن دور النباتات الدنيئة والرافية فسي امتصاص وهدم المبيدات ونخص بالذكر ورد النيل والسعد وغيرها . لقد أصبحت الميكروبات مصانع لإنتاج المضادات الحيوية وغيرها من الأدوية .

من أكبر المشاكل التي تواجه الدول الصناعية في الوقت الراهن تلوث الأراضي والماء الأرضي والرواسب والمياه السطحية والهواء بالكيمائيات الضارة والسامة . الأولوية على

المستوى القومي الأمريكي حدوث ١٢٠٠ موقع للعمل من بين ٣٢٠٠٠ موقع تمثل مشكلة خطيرة . بالإضافة إلى ذلك تم تقدير وجود ما يزيد عن ٧ مليون توك خزائن تحت الأرض يحدث منه تسرب (Kovalick, 1991) . لقد تم اتخاذ خطوات تشريعية لتقليل أو إيقاف أو إنتاج هذه الكيماويات أو إزالتها ووصولها للبيئة ومع هذا مازالت تحدث عمليات اتساع وتلوث البيئة كما كانت في الماضي وسوف تستمر في المستقبل .

لقد أدت الحاجة للتخلص من هذه السموم إلى تطوير تكنولوجيات جديدة تعتمد على تحطيم وفقد سمية الملوثات بدلاً من الطريق التقليدي للتخلص منها . من بين هذه التكنولوجيات استخدام الكائنات الدقيقة والعمليات الميكروبية في فقد سمية وإزالة الملوثات البيئية . ولو أن المعالجة الحيوية ينتظر إليها على أنها تكنولوجيا جديدة إلا أن الكائنات الدقيقة تستخدم أو استخدمت بشكل روتيني لمعالجة وتحويل المنتجات العامة منذ ما يقرب من ١٠٠ عام على الأقل . معالجة المياه العادمة في البلديات تعتمد على استغلال الكائنات الدقيقة في نظم تحكم فيها ومهندسة جيداً . نظم معالجة الحمأة والقيم الثابت تعتمد على الأنشطة الخاصة بالتمثيل التي تقوم بها الكائنات الدقيقة التي تعمل على انهيار العوادم التي تدخل في نظام المعالجة . الآن أصبح متاحاً مصانع معالجة خاصة للعوادم تحتوي على مجاميع مختارة ومتأقلمة من الكائنات الدقيقة لتنظيف مخرجات عوادم الصناعات المختلفة (Eckenfelder, 1989) .

الموضوع في غاية الأهمية وسأحاول ما استطعت أن أغطيه مع دعاء إلى الله سبحانه وتعالى أن يوفقني لما فيه الخير ويساعدني على تقديم كل ما هو جديد للعاملين في مجال المبيدات والسموم الأخرى .

أ. زيدان هادي عبد الحميد

الباب الأول

مدخل عن رؤى المعالجة الحيوية والملوثات الكيميائية الأخرى بإستخدام الكتائن الحية

أولاً : مقدمة عن ماهية المعالجة الحيوية للمبيدات وغيرها من الكيميائيات الملوثة للبيئة :

للأسف الشديد فإتة بالرغم من تقاوم المشاكل الناجمة عن استخدام المبيدات وغيرها من الكيمائيات الزراعية على مستوى العالم وفي الدول النامية على وجه الخصوص وانعكاساتها على الصحة العامة وسلامة البيئة زاد استهلاك المبيدات ضرباً باقتراب الإدارة المتكاملة للأفات عرض الحائط ونفس الشيء مع القوانين والتشريعات الخاصة بالتداول الأمن لهذه السموم . مما زاد الطين بلة ما استثنى من غش المبيدات والأسمدة وحتى السقاوي وهي عصب المدخلات الخاصة بالإنتاج الزراعي مما انعكس سلباً على الإنتاجية كماً ونوعاً وكلما زلت شدة وصرامة القوانين زاد الغش والامبالاة في التطبيق مما خلق مشاكل رهيبة على المجتمع الزراعي والصناعي والمدني بكل طوائفه من التلوث بالمبيدات وغيرها من الكيمائيات . لا يجانبني الصواب إذا قلت بأن مشكلة التلوث أو الاتساخ تخفيفاً للواقع الأليم أصبحت تمس كل إنسان على أرض مصرنا العزيزة بداية من الجنين في بطن أمه ثم الرضع والأطفال في عمر الزهور والشباب الضائع من الجنسين والبالغين والشيوخ ولا مسيل للخلاص من هذا الكبوس المخيف سوى رحمة الله القدير سبحانه وتعالى لعله بلطف بعباده.

الستطور المذهل في أجهزة الكشف عن المبيدات والكيمائيات الأخرى وتوفير طرق عالية الحساسية لتحليل هذه الكيمائيات أدت إلى حصول المجتمعات على معلومات متضاربة . لقد أصبح الهواء الذي نتنفسه والماء الذي نشربه ونسبح به والأرض التي تنمو فيها مزروعاتنا والبيئات التي تعيش فيها مجاميع الحيوانات والنباتات والإنسان ملوثة بالعديد من الكيمائيات المخرقة . في المناطق الزراعية والأراضي المجاورة والمياه السطحية فإن بعض من هذه الكيمائيات تكون من المبيدات أو نواتج من المبيدات . العديد من هذه الملوثات عبارة عن كيمائيات صناعية تصرف عمداً أو عرضياً في المياه أو الأراضي بعد الاستخدالم المقصود . الكيمائيات الأخرى على صورة نواتج ثانوية من

العمليات الصناعية التي لا تتعرض لإمكانيات معالجة العوالم أو النواتج الثانوية التي لم تعامل بدقة . بعض الملوثات تتكون في الطبيعة من المركبات المخقة والقليل منها يتكون من تفاعل المواد العضوية الطبيعية مع الكلور المستخدم في معالجة الماء للاستهلاك الأدمي .

كقاعدة عامة فإن هذه المركبات العضوية لا توجد بشكل فردي ولكنها توجد في مخاليط بسيطة أو معقدة. المخاليط قد تكون مرتبطة بافراد أو تخزين أو نقل العديد من الكيمائيات في المياه السطحية أو الأرضية ونظم معالجة العوالم والأراضي أو الرواسب. عدد الكيمائيات التي توجد في الوقت الحالي ضخم وأنواع المخاليط لا تحصى ولا تعد . كذلك فإن تركيزات المركبات الفردية تختلف بشكل كبير وقد تكون أعلى من واحد جرام لكل لتر ماء أو لكل كيلوجرام تربة عند المواقع المعرضة للاسكاب من عربات النقل أو الجرارات للتخلص من العوالم الصناعية أو التي تتسرب من معدات التخزين أو الإزالة للكيمائيات الصناعية . على العكس فإن التركيز قد يقل عن واحد ميكروجرام لكل لتر ماء أو لكل كيلوجرام من التربة على بعد معين من مكان أو نقطة التحور أو الاسكاب أو التخزين . حتى مع هذه التركيزات المنخفضة فإن بعض الكيمائيات تكون سامة أو أن تحليل المخاطر يشير إلى أن تعرض المجاميع المعرضة من البشر إلى هذه المستويات المنخفضة تؤدي إلى تأثيرات ضارة خطيرة على قليل من الأفراد . بالإضافة إلى ذلك فإن بعض الكيمائيات مع التركيزات الواطية تتعرض للتكبير الحيوي وقد تصل إلى مستويات ذات تأثيرات خطيرة على الإنسان والحيوانات والنباتات .

من غير المستغرب أن الكيمائيات المخقة توجد في البيئة الأدمية وكمثال في المساحات المستخدمة لإنتاج الغذاء والأعلاف والبيئات التي تعضد المجاميع الطبيعية للحيوانات والنباتات . المجتمعات الحديثة تعتمد على تنظيم التعامل مع الكيمائيات العضوية والكيميائيات المستخدمة ضخمة ومذهلة . قيم الإنتاج السنوي من المركبات العضوية في الولايات المتحدة الأمريكية وحدها توضح الأطنان المهولة وهي تمثل جزء من الأنشطة الأدمية (جدول ١-١) .

بالرغم من أن العديد من هذه الكيمائيات تستهلك أو تتحطم إلا أن نسبة كبيرة منها تتفرد وتجد طريقها في الهواء والماء والتربة . الكمية التي تتحرر وتتفرد تتفاوت تبعاً لنوع المركب واستخداماته الخاصة ولكن الوكالات المعنية بالتشريع في الدول الصناعية وجدت أن نسب مئوية كبيرة من الكمية الكلية التي تستهلك بواسطة الصناعة والزراعة والأغراض الخاصة تجد طريقها إلى الهواء والماء والتربة . مع التشريعات الصارمة والتعصيد المناسب فإن الكميات التي تتحرر تنخفض بشكل كبير . لقد تأكدت هذه الحقيقة من بيانات

الانبعاثات في أمريكا (جدول ١-٢) . لذلك فإن التركيز على المعالجة الحيوية في الدول التي فيها تشريعات وتعصيد صارم ينصب على الانفرادات في الماضي عندما كانت التشريعات والتعصيد غير صارمة . خلاصة القول أن الانهيار الحيوي والمعالجة الحيوية للمخلفات قبل صرفها في البيئة تظل ماثرا الاهتمام لأنها تمثل جزءا من الإستراتيجية التي تستهدف جعل الانبعاثات قليلة .

جدول (١-١) : إنتاج الكيماويات العضوية في أمريكا عام ١٩٩٦ (كجم × ١٠^٦) .

٤٨٩	ثيلين	١,٣-بيوتادين	١,٧٤٠	٤,٧٠٠	ثيل بنزين	٢٢,٣٠٠	ثيلين
٤٠٢	لورثوريلين	١,٥٣٠	١,٥٣٠	٣,٢٨٠	ثيلين لوكسيد	١١,٤٠٠	بروبيلين
٣٤٥	٢-ثيل مكسانول	٩٦٠	٩٦٠	٢,٨٠٠	٢,٨٠٠	٥,٣٩٠	ستيرين
		٦٢٨	٦٢٨	٢,٦٧٠	٢,٦٧٠	٥,١٤٠	١,٢- دايكلورويثان
			١,٧٧٠		١,٧٧٠		

جدول (٢-١) : انبعاثات المركبات العضوية من الصناعة في أمريكا عام ١٩٩٥ (كجم × ١٠^٦)

١٩,٩	١١١	١١١	١١١	١١١	ميثانول
١٩,٠	٦٦,٢	٦٦,٢	٦٦,٢	٦٦,٢	تولوين
١٥,٥	٤٣,٤	٤٣,٤	٤٣,٤	٤٣,٤	زيلين (جميع المشابهات)
١٣,١	٣٥,١	٣٥,١	٣٥,١	٣٥,١	ن-مكسل
١٢,٦	٣١,٨	٣١,٨	٣١,٨	٣١,٨	ميثيل اثيل كيتون
	٢٦,٠	٢٦,٠	٢٦,٠	٢٦,٠	دايكلوروميثان

التنبؤ بالأضرار التي يحدثها المركب العضوي على الإنسان والحيوانات والنباتات تتطلب معلوماتية ليس فقط عن سمية للكائنات الحية ولكن كذلك عن درجة تعرض الكائنات الحية للمركب . الجزء الذي يصرف من المركب لا يمثل في حد ذاته مصدر للضرر : الإنسان أو الحيوان يجب أن يتعرض كذلك للمركب . عند تقييم التعرض فإن انتقال المركب الكيميائي ومصيره يجب أن يؤخذ في الاعتبار . الجزيء الذي لا يتعرض

للسنقل البيئي لا يمثل مشكلة صحية أو بيئية فيما عدا على بعض الأنواع عند موضع أو نقطة خاصة للانفراد حيث يحتمل أن يكون لها تأثير كبير وثيق الصلة بها . هذا بينما المركب الكيميائي قد يتحول تركيباً أو يتحطم كلياً خلال النقل ومصير المركب خلال النقل سواء كان على صورة تحويل التركيب أو تحطيم المركب يعتبر من الأمور الحاسمة في تعريف التعرض . المركب الذي يتحول كي ينتج نواتج أقل أو أكثر سمية أو الذي ينهار بشكل كامل أو يحدث له تكبير حيوي تمثل عوامل مرتبطة بمصير الجزيء والذي تمثل ضرر أكبر أو أقل للأنواع التي تتعرض للضرر .

عند الموضع الخاص للصرف أو خلال النقل فإن الجزيء العضوي قد يعمل عن طريق الميكانيكيات الفلحيوية . التحولات الضوئية الكيميائية تحدث في الغلاف الجوي وعند أو بالقرب من السطوح من الماء أو التربة أو الفضة وهذه العمليات قد تسبب تحطيم كامل أو تحدث تحويل مؤثر في الأنواع المختلفة من الكيمائيات العضوية . كذلك فإن التفاعلات اللاإنزيمية وغير الضوئية الكيميائية تسود في التربة والرواسب والمياه السطحية والأرضية وهذه قد تحدث تغيرات كبيرة ولو أن هذه العمليات نادراً إن لم يكن على الإطلاق تقوم بتحويل المركبات العضوية إلى نواتج غير عضوية في الطبيعة وأن العديد من التفاعلات اللاإنزيمية تحدث تحويل لطيف في الجزيء ومن ثم فإن المنتج يكون شبيهاً في التركيب وفي السمية غالباً للمركب البادئ.

العمليات الحيوية قد تحول الجزيئات العضوية عند مواقع الصرف أو خلال نقلها . هذه التحولات الحيوية التي تتضمن الإنزيمات كمادة مساعدة تحدث تحويلات مكثفة في التركيب والخواص التوكسيكولوجية للملوثات أو المواد المؤثرة كملوثات . هذه العمليات الحيوية قد تؤدي إلى حدوث تحول كامل للجزيء العضوي إلى مركبات غير عضوية أو تسبب تغيرات كبرى تؤدي إلى إنتاج مركبات عضوية جديدة أو تؤدي عرضياً إلى حدوث تحويلات صفراء فقط . النباتات ودرجة لآل الحيوانات في الطبيعة أو النباتات المحورة بواسطة الإنسان قد تسبب عدد من التغيرات في تركيب الكيمائيات بشكل عريض مما قد يمثل أهمية كبرى في خفض أو في بعض الأحيان زيادة سمية المركب الكيميائي للنبات أو الحيوان المعرض له . لقد أدت المعلومات المتوفرة إلى الاقتراح بأن المواد الكبرى التي تسبب التحولات الحيوية في التربة والرواسب والماء العادم والمياه السطحية والأرضية وغيرها من المواقع هي الكائنات الدقيقة التي تستوطن هذه البيئات . هذه الكائنات الدقيقة تمثل الواسل الكبرى التي تؤثر على مصير الكيمائيات عند مواضع انفرادها في البيئات التي تمر من خلالها .

الانهيار الحيوي Biodegradation يعرض على أنه الخفض المحفز حيوياً في معقد الكيمياء. في حالة المركبات العضوية فإن الانهيار الحيوي غالباً وليس ضرورياً يؤدي إلى تحول كثير من الكربون والنيتروجين والفوسفور والكبريت والعناصر الأخرى في المركب الأصلي إلى منتجات غير عضوية. تحول الوسيط العضوي إلى منتجات غير عضوية تعرف بالمعدنة mineralization. الانهيار الحيوي النهائي Ultimate مصطلح يستخدم أحياناً مرادف للمعدنة. لذلك فإنه في معدنة الكربون أو النيتروجين أو الفوسفور أو الكبريت العضوية أو العناصر الأخرى ينفرد ثاني أكسيد الكربون أو تتكون صور غير عضوية من النيتروجين أو الفوسفور أو الكبريت أو العناصر الأخرى بواسطة الكائن الحي وتدخل إلى البيئة المحيطة. تنفس النبات والحيوان عبارة عن عمليات معدنة تعمل على تحطيم العديد من الجزيئات العضوية للكائنات الحية ولكن معدنة الكيمياء المخلفة بواسطة العمليات الحيوية تحدث بشمول كبير أو في بعض النباتات بسبب النشاط الميكروبي. في الحقيقة فإن الكائنات الدقيقة تعتبر الوسائل الوحيدة سواء كانت حيوية أو لا حيوية تحول الكيمياء المخلفة إلى منتجات غير عضوية. القليل من التفاعلات اللاحيوية في الطبيعة تحدث تغيرات مقارنة. هذا بسبب مقدرتها على معدنة المركبات الأدمية anthropogenic حيث تلعب الكائنات الدقيقة دوراً كبيراً في الأراضي والمياه والرواسب.

العديد من الجزيئات المخلفة التي تصرف في هذه النباتات قد تكون سامة مباشرة أو تصبح ضارة بعد التكبير الحيوي biomagnifications. بسبب أن المعدنة تؤدي إلى تحطيم كامل للمركب الأصلي وتحويله إلى منتجات غير عضوية فإن هذه العملية تعتبر مفيدة. على العكس فإن العمليات اللاحيوية والعديد من العمليات الحيوية ولو أنها تهدم المركبات العضوية إلا أنها تحول بعضها إلى منتجات عضوية أخرى. بعض من هذه المنتجات سامة ولكن البعض الآخر لا تظهر أي استجابة معاكسة. هذا ولو أن تركم مركب عضوي في الطبيعة مازال يسبب كما في المادة المعروفة بحم إحدائها للضرر لحد ما إلا أن الطرق الحديثة وقياس التأثيرات التوكسيكولوجية الجديدة قد تثبت أن هذه المادة في حد ذاتها غير مرغوبة. سمات كتب التوكسيكولوجي تحتوي أمثلة عديدة تشير إلى تزايد المعلومات بسبب الطرق والتقنيات الجديدة التي تؤكد أن الكيمياء التي كان يصرف عنها عدم إحدائها للضرر في الماضي هي في الحقيقة مواد ضارة. لذلك فإن المعدنة في حد ذاتها ذات أهمية خاصة في تخلص النباتات الطبيعية من الأخطار الفعلية أو الممكنة على الإنسان والحيوانات والنباتات.

الكائنات الدقيقة تقوم بإجراء الانهيار الحيوي في العديد من أنواع البينات المختلفة . تعتبر نظم معالجة السفائات والأراضي والمواقع تحت أرضية للتخلص من عوادم الكيماويات ومعالجة المياه الأرضية والسطحية والمحيطات والرواسب وأعلى البحار وثيقة الصلة بالملوثات العامة أو المؤثرة . العمليات الميكروبية في الأنواع المختلفة من النظم الهوائية واللاهوائية لمعالجة المخلفات الصناعية والزراعية وتلك الناتجة من البلديات في غاية الأهمية بسبب أن نظم المعالجة هذه تمثل النقطة الأولى لصرف العديد من الكيماويات في البيئة ذات الأهمية للإنسان والكائنات الحية الأخرى . لقد عرف منذ زمن بعيد أهمية العمليات الميكروبية في تحطيم عدد كبير من المركبات الكيماوية المخلقة في مياه المجاري والصرف . الأراضي تستقبل عدد لا حصر له من الجزيئات الكيماوية المخلقة من العمليات الزراعية ونشر العوادم للصناعة على الأراضي والانتشار العرضي والتخلص من الحماة والتهيار المواد الطبيعية في الأراضي وقد عرفت هذه الحقيقة منذ حقب ما قبل التاريخ . في هذا القرن أصبح التخلص من العوادم الصناعية على أو تحت سطح الأرض منتشرا قبل أن تتوفر الأدلة عن تلوث المياه الأرضية بشكل سائد ومؤكد ولكن المواقع المجاورة من هذه النقاط الخاصة بالتخلص الكيماوي تحتوي على مجتمعات ميكروبية والتي لا تتأثر بشكل مباشر بواسطة سمية هذه العوادم وتقوم بتحطيم العديد من المركبات العضوية . المياه الأرضية القريبة أو المجاورة لمواقع التخلص من العوادم والبحيرات والأنهار التي تستقبل عن عدد أو بشكل عرضي الكيماويات والبحيرات والمحيطات تحتوي كذلك على تنوع عالي ونشط من مجتمعات البكتريا والفطريات والبروتوزوا التي تقوم بشكل مباشر أو غير مباشر بتحطيم العديد من الفواتج الطبيعية وكذلك العديد من المنتجات المخلقة . بالإضافة إلى ذلك تظل أنواع من الملوثات ممسوكة على رواسب القاع تحت المياه الحبة ومياه البحار كما أن هذه الرواسب تحتوي كذلك على مجتمعات كبيرة نشطة تمثيلا من الكائنات الدقيقة عضوية التغذية heterotrophic .

المجتمعات الطبيعية من الكائنات الدقيقة في هذه البينات المختلفة تمتلك تنوع هسبيولوجي مدهل . هذه الكائنات ذات مقدرة على تمثيل وفي الغالب معدنة عدد هائل من الجزيئات العضوية . من المحتمل أن كل منتج طبيعي يصرف النظر عن درجة التعقيد يسهل بواسطة نوع واحد أو أنواع أخرى من الكائنات الدقيقة في بعض البينات الخاصة وإذا لم يحدث الانهيار فإن هذه المركبات التي وجدت على الأرض منذ فترة طويلة بعد ظهور الحياة على الأرض تتراكم بكميات مهولة . نقص تراكم المنتجات الطبيعية في النظم البيئية المحتوية على الأكسجين في حد ذاته تعتبر دليل على أن الكائنات الدقيقة الموجودة فيها تعمل على سلسلة مدهلة من المنتجات الطبيعية . هناك أنواع خاصة من هذه الكائنات تقوم بتمثيل عدد قليل فقط من هذه السلسلة . ولكن توجد أنواع أخرى في نفس المكان أو

الممكن أو البيئة تعمل بمقدرة على خفض الجيران . ولو أن بعض البكتريا والفطريات تعمل على مدى واسع وعريض من المركبات العضوية فإنه حتى وقتنا هذا لا يعرف بوجود كائن معروف عنه المقدرة المحدودة بما فيه الكفاية لتحطيم نسبة مئوية كبيرة جداً من الكيمائيات الطبيعية التي تتكون بواسطة النباتات والحيوانات وغيرها من الكائنات الدقيقة .

على نفس المنوال فإن مجتمعات البكتريا والفطريات تقوم بتمثيل عدد لا حصر له من الكيمائيات المخلفة . عدد الجزيئات التي يمكن أن تنهار تحت الحصر مع أنه من المعروف وجود آلاف من المركبات تتحطم بواسطة النشاط الميكروبي في واحدة أو غيرها من البيئات . من غير الواضح كم عدد المركبات التي تحصى بالملايين من الجزيئات العضوية المعروفة التي تخلق في المعمل أو تجهز صناعياً يمكن أن تتحور بهذه الطرق ولكن هناك قائمة بالكيمائيات المعروفة أنها من الملوثات وتلك التي تنتج من الأنشطة الأسمية والعديد منها يمكن أن تتحرر وفي الغالب يحدث لها معدنة بفعل هذه المجتمعات الطبيعية من الكائنات . بسبب أنه لم يختبر سوى القليل جداً من المركبات العضوية المعروفة فإنه من غير المؤكد لأي درجة تعمل الأنشطة الميكروبية على جميع المركبات العضوية ولكن فإن هذا التنوع اتضح على العديد من الملوثات البيئية على الأقل ذات الاهتمام .

لأبد من توفير العديد من الظروف حتى يحدث الانهيار الحيوي في البيئة . هذه الظروف تشمل :

أ- توفر كائن حي يمتلك الإنزيمات الضرورية القادرة على إحداث الانهيار الحيوي للمركب أو المركبات المستهدفة . الوجود الجزيئي للكائن الحي مع مقدرة مناسبة للتمثيل الهنمي Catabolic potential ضروري ولكنه غير كافي لحدوث الانهيار الحيوي .

ب- يجب أن يؤخذ هذا الكائن في البيئة التي تحتوي على المركب الكيميائي . ولو أن بعض الكائنات الخاصة قد لا تحتوي على الكائن المناسب ذات الإنزيمات الضرورية .

ج- يجب أن يكون المركب الكيميائي في متناول الكائن الحي المحتوي على الإنزيمات المطلوبة . العديد من الكيمائيات تنوم في بيئات حتى في البيئات التي تحتوي على أنواع الكائنات ذات المقدرة على الانهيار الحيوي بسبب أن الكائن لا يكون في متناوله المركب الذي مطلوب تمثيله . عدم التيسر قد ينتج من الوسيط الموجود في البيئات الدقيقة المختلفة من الكائن أو في منيب غير قابل للمزج مع الماء أو يمتص على السطوح الصلبة.

د- إذا كان الإنزيم الابتدائي المنوط بالانهيار يوجد خارج الخلايا فإن الروابط التي تعمل عليه بواسطة هذا الإنزيم يجب أن تتعرض لمحفز حتى تؤدي الوظيفة المطلوبة . هذا لا يمثل الوضع دائماً بسبب امتصاص العديد من الجزيئات العضوية .

هـ- يجب أن يكون الإنزيم الذي يحفز الانهيار الابتدائي داخل الخلايا حيث يجب أن ينفذ المركب من سطح الخلية إلى المواقع الداخلية حيث تعمل الإنزيمات . كبدائل فإن منتجات التفاعل خارج الخلايا يجب أن تفتقر الخلايا لجعل التحول يحدث .

س- بسبب أن مجموع أو الكتلة الحيوية للبكتيريا أو الفطريات تعمل على العديد من المركبات المختلفة صغيرة بداية فإن الظروف التي تسود في البيئة يجب أن تكون محفزة لتعظيم تولد الكائنات الدقيقة النشطة ((Alexander, 1973 .

بسبب أن الكائنات الدقيقة تعتبر الوسائل الكبرى وربما الوحيدة التي تعمل وتقوم بالانهيار مركبات خاصة فإن غياب الكائن الحي من بيئة خاصة أو عدم قدرته على القيام بالوظيفة المنوط بها تعني في الغالب أن المركب سيختل ببطيء شديد . إذا كانت الكائنات الدقيقة هي الوسائل الوحيدة للتحطيم فإن المركب الكيميائي لن يتحطم على الإطلاق . إذا لم تتوفر أي من الظروف المذكورة أعلاه فإن المركب الكيميائي سوف يعيش طويلاً . لذلك فإن الكشف عن أن الملوثات العضوية تدوم طويلاً وتظل ثابتة في البيئة يعتبر دليل على أن الكائنات الدقيقة لا تقوم بالعمل أو الوظيفة المطلوبة أو أنها تعمل ببطيء شديد أو لا توجد كائنات دقيقة ذات مقدرة على تحويل الجزيء . في الوقت الحالي لا يوجد تأكيد عن عدد المركبات التي توجد ثابتة ودائمة في بيئة ما أو غيرها بسبب غياب الكائنات الدقيقة في هذا الموقع أو حدوث ظروف لا تحفز الانهيار الميكروبي أو الغياب الكامل في الطبيعة لأنواع الكائنات الدقيقة القادرة على تحول المركبات . أظهرت برامج الاستكشاف أن العديد من مركبات الأيدروكربونات الكلورية التي تستخدم في الزراعة والصناعة والمركبات التي تحتوي على احلالات أخرى خلاف الهالوجينات وغيرها من مراتب المواد التي تدوم لفترات طويلة ثابتة توضح أن الكائنات الدقيقة غير فعالة أو الظروف البيئية المائدة تمنع حدوث أي نشاط حيوي . النجاحات الميكروبية مؤكدة وبوضوح بسبب أن الجزيء العضوي يتحطم وعلى العكس فإن فشلها يعني وسيلة مؤكدة من منظور دول وثبات المركب الكيميائي .

REFERENCES

- Alexander, M., *Biotechnol. Bioeng.* 15.611-647 (1973).
 Anonymous. *Chem. Eng. News* 75(25), 38-79 (1997).
 Hanson, D. J. *Chem. Eng. News* 75(23), 22-23 (1997).

ثانياً : الرأى الخاصة بالمعالجة الحيوية *Overview of bioremediation*

بعد هذا الاستعراض المختصر يظل السؤال الآتي مطروحا :

ما هي المعالجة الحيوية *What is Bioremediation* ؟

يمكن تعريف المعالجة الحيوية على أنها أي عملية تستخدم فيها الكائنات الدقيقة أو إنزيماتها لإعادة البيئة التي تغيرت بواسطة الملوثات إلى وضعها الأصلي .

Bioremediation can be defined as any process that uses microorganisms or their enzymes to return the environment altered by contaminants to its original condition.

المعالجة الحيوية قد تستخدم لمهاجمة وهدم ملوثات خاصة مثل المبيدات الكلورينية التي تسنهار بواسطة البكتيريا أو قد يتخذ إجراء أكثر عمومية مثل ما يحدث مع انسكاب الزيت والذي يمكن هدمه وتكسيره باستخدام طرق متعددة بما فيها إضافة السماد لتحفيز وتسهيل انهيار وتكسير الزيت الخام بواسطة البكتيريا وليست جميع الملوثات سهلة المعالجة خلال استخدام المعالجة الحيوية وكمثال العناصر الثقيلة مثل الكاديوم والرصاص التي لا يسهل امتصاصها أو مسكها بواسطة الكائنات الدقيقة . تكامل العناصر مثل الزئبق في السلسلة الغذائية قد تجعل الأمور الأكثر سوءاً حيث تقوم الكائنات الحية بالتراكم الحيوي لهذه العناصر .

هذا يشير إلى وجود عدد من المميزات لاقترب المعالجة الحيوية حيث يمكن استخدامها في المناطق التي لا يسهل الوصول إليها بدون حفر excavation . كمثال تتأثر أو انسكاب الأيدروكربونات (أو أكثر تحديداً : الجازولين) والذي قد يسبب تلوث أنبار الماء الأرضي تحسب سطح الأرض حيث أن حقن الكائنات الدقيقة المناسبة في توافق مع المركبات التي تكون الأكسجين لابد وأن يسبب خفض كبير ومعنوي في التركيزات المنسكبة بعد فترة من الوقت . هذا الاقتراب أقل تكلفة بدرجة كبيرة عن الحفر المتبوع

بالدفع في أي مكان أو في المحارق كما أنه يقلل أو يوقف الحاجة للضخ والمعالجة وهي العملية الشائعة عند الأماكن التي لوثت الأيديروكربونات الماء الأرضي .

بوجه عام يمكن تقسيم تكنولوجيات المعالجة الحيوية إلى المعالجة في نفس الموقع in situ أو خارج الموقع ex situ . في المعالجة في مكان التلوث يمكن معالجة المادة الملوثة في نفس المكان بينما المعالجة في الخارج تتضمن إزالة المادة الملوثة ومعالجتها في مكان آخر . بعض الأمثلة عن تكنولوجيات المعالجة الحيوية تشمل الصرف الحيوي bioventing وزراعة الأرض farming والمفاعلات الحيوية bioreactors والاكثر الحيوي bioaugmentation والتشيط الحيوي biostimulation .

المسباح أو الكومبوست عبارة عن البقايا المتحللة من المواد العضوية (ذات الأصول النباتية والحيوانية) . يستخدم الكومبوست في الحدائق والمزارع خلطاً مع التربة . يعمل الكومبوست على تحسين تركيب التربة وزيادة كمية المادة العضوية كما يزداد الأرض بالمواد المغذية . الكومبوست هو الاسم الشائع للذبال Humus الذي يعتبر ناتج تحلل المادة العضوية . التحلل يحدث أولاً بواسطة الميكروبات ولو أن المخلفات الأكبر مثل الديدان والسمل تساهم بدرجة كبيرة في هذه العملية . يحدث التحلل طبيعياً في جميع أو معظم البيئات ولكن البيئات العدائية hostile مثل الدفن في الأرض أو في الصحاري متناهية القاحلية تمنع الميكروبات وغيرها من المحلات من البقاء والازدهار thriving .

التسبيخ Composting ما هو إلا تحلل متحكم فيه للمادة العضوية . بدلاً من السماح للطبيعة بالقيام بدورها البطيء فإن القائم بعملية التسبيخ أو إعداد وعمل المسباح يوفر بيئة مناسبة تزدهر فيها الكائنات التي تقوم بالتحلل decomposers . لتشجيع الميكروبات الأكثر نشاطاً فإن بالات الكومبوست تحتاج للخلط المناسب للمواد الآتية :

الكربون والنيتروجين والأكسجين (الهواء) : تحلل الماء يحدث حتى في غياب بعض من هذه المواد ولكن التحلل لا يحدث بسرعة ولا يؤثر المرور كمثال أكياس بلاستيكية، الحصى، نوات التي نوضع في ثلاجة البيت تتحلل بواسطة الميكروبات ولكن غياب الهواء يشجع الميكروبات اللاهوائية التي تنتج روائح غير مقبولة .

جميع الدلائل عن عمل بالات الكومبوست تستهدف خلق بيئة مناسبة للنظام البيئي للتحلل . النظام البيئي في بالة الكومبوست هو الميكروكوسم microcosm لنظم البيئة الأكبر . البيئة الصحيحة يجب أن تصان لصالح مجتمع المحلات الصحيح والعنيف . بالإضافة إلى المحلات التي تعمل مباشرة على المحتوى العضوي للبالة فإن بالات

الكمبوست تزود الماوى والممكن لتلك الكائنات التي تغترس المحلات المباشرة . نسلك فإن عولمها نصبح جزء من العملية .

المحلات الأكثر فاعلية هي البكتريا ولكائنات الدقيقة الأخرى . من الكائنات الهامة كذلك البكتريا وفطريات الأغصان والبروتوزوا والكتيفوميسيتس وهي كائنات تقع بين الفطر والعفن وترى في العالب على شكل خيوط بيضاء في المادة العضوية المتحللة . على المستوى الميكروسكوبى فإن ديدان الأرض والنمل والقواقع وحيوان الفية الأرجل وبق النشارة وغيرها تعمل على استهلاك وهدم المادة العضوية لم أربعة وأربعين وغيرها من المفترسات تتغذى على هذه المحلات . هدف عمل كومة الكمبوست يتمثل في توفير البيئة الصحية والمواد المغذية للبكتريا وهي أسرع المحلات . تحدث عملية تكوين الكمبوست السريعة عندما يتم توفير النسبة النموذجية بين الكربون والنتروجين معبرا عنها بالورن الجاف للمركب الكيميائي وقد وجد أن أفضل نسبة هي ٢٥ : ١ وحتى ٣٠ : ١ . بكلمات أخرى فإن المواد التي توضع في كومة الكمبوست يجب أن تحتوي على كربون ٣٠ مرة أكثر من النتروجين . مصادر الكربون العالي تقدم السيلولوز التي تحتلج البكتريا المحللة لتحويله إلى سكريات وحرارة . مصادر النتروجين العالي تقدم البروتين المركز والذي يسمح لبكتريا الكمبوست بالزيادة والازدهار .

إذا تكلمنا عن مكونات الكمبوست نقول أن الغرض من كومة الكمبوست هو تحقيق بيئة صحية وتوفير المواد المغذية للمحلات السريعة وهي البكتريا . من أهم المصادر ذات النتروجين العالي النباتات الخضراء سواء طازجة أو ذابلة مثل مخلفات المحصول والعشب والنجيل والحشائش وسباح الحبوب التي تتغذى على الخضرة ومخلفات الدواجن والحشائش البحرية فهي تقدم كميات من النتروجين وقليل من الكربون أسباح الأحصنة تقدم مصادر غنية من الكربون والنتروجين . سباح الأغنام والأبقار لا تحقق الحرارة المرتفعة كما في سباح الدواجن والأحصنة ومن ثم تحتاج فترة طويلة لإنتاج الخلط المناسب للمكونات . البعض يفضل إضافة عبوة كاملة من المصدر النتروجيني مع عبوة كاملة من مصدر الكربون . إضافة المغاليط بشكل مناسب يزيد من معدل التحلل ولكن بعض الناس يفصلون وضع المواد في طبقات بالتبادل كل منها ١٥ سم (٦ بوصات) مما يساعد في تقدير الكميات . وضع مصادر الكربون والنتروجين منفصلة في الكومة تقلل من كفاءة الكمبوست وفترة تجهيزه . توجد طريقتان أوليتا لعمل الكمبوست تحت الظروف الهوائية . عمل الكمبوست النشطة (أو الساخنة) تسمح بازدهار البكتريا الأكثر فاعلية وتقتل معظم الممرضات والبذور . الثانية تنتج الكمبوست بسرعة وهي السالبة (أو الباردة) والتي تجعل الطببعة تقوم بدورها بطريقة سليمة وتترك الحديد من الممرضات والبذور ساكنة في

الكومة. معظم الطرق التجارية والصناعية لعمل الكميوسوت تتبع الطرق الفعالة أو النشطة . هذا يؤكد الحصول على منتج عالي الجودة وخلال وقت أقصر .

القائمون بعمل الكميوسوت في المنازل يستخدم مدى من الطرق تتفاوت من الطرق متناهية السلبية (يقومون بإلقاء كل شيء في كومة في ركن من المبنى ويتركونها وحدها لمدة عام أو عامين) وحتى الطرق متناهية النشاط (مع استكشاف الحرارة وتحويل الكومة وتقليبها بانتظام وضبط المكونات كل فترة) وخط المكونات . بعض القائمون بتجهيز الكميوسوت يضيفون مصاحيق معدنية لامتصاص الروائح حيث أن الكومة المصانة جيدا نادرا ما تصدر روائح كريهة . إذا أشرنا إلى الميكروبات وسخونة الكومة نقول أن كومة الكميوسوت تحفظ مدفونة وتكون في صورة إسفنجية وهذا يحقق الرطوبة المطلوبة لأزدهار جميع أنواع الحياة حيث تتوفر البيئة المناسبة في الكومة مما يمكن الميكروبات في إيداء الدور المنوط بها . البكتريا والكائنات الدقيقة تقع في مجاميع مختلفة تبعا للحرارة النموذجية المناسبة لها وكم من الحرارة تقوم بإنتاجها أثناء تأدية وظائفها . البكتريا المحبة للرطوبة تستعش في درجات الحرارة المتوسطة من ٢٠ - ٤٠ م . حيث أنها تقوم بتحليل المادة العضوية لأنها تفرز حرارة ومن ثم فإن الجزء الداخلي من الكومة ترتفع درجة حرارته .

الكومة يجب أن تكون بعرض واحد متر وارتفاع واحد متر وبطول ما أمكن عمليا . ميزة أن تجعل الكومة بحجم ١م^٣ جعلها ذات كتلة مناسبة بما يسمح بارتفاع الحرارة للدرجة الملائمة لتحلل المادة العضوية . المدى النموذجي من الحرارة يتأرجح حول ٦٠°م (١٤٠°ف) والتي تقتل معظم الممرضات وبذور الحشائش كما تقدم بيئة مناسبة للبكتريا المحبة للحرارة thermophilic وهي من أسرع المحلات . مركز الكومة يجب أن يكون دافئا بشكل كافي أي يكون ساخنا لحرق الأيدي العارية . إذا لم يتحقق ذلك تكون هناك أسباب لهذا الفشل ومنها: الكومة رطبة أو مبلولة بشكل كبير مما يؤدي إلى استبعاد الأكسجين المطلوبة لبكتريا التحلل أو تكون الكومة شديدة الجفاف لدرجة أن البكتريا لا تجد الرطوبة التي تحتاجها للعيشة والتكاثر . إذا كان البروتين غير كافي يجب إضافة محلول مادة غنية في البروتين إذا كان ذلك ضروريا أو بعد تهوية الكومة .

اعتمادا على السرعة التي يراد اكتمال الكومة الناضجة يمكن تقليب الكومة مرة واحدة أو أكثر حيث تقلب الطبقة الخارجية للداخل والعكس صحيح وكذلك تهوية المخلوط . إضافة الماء في هذا الوقت يجعل الكومة هشة مثل الإسفنج . من النصائح والدلائل تدوير أو تقليب الكومة عندما تبدأ درجة الحرارة المرتفعة في الانخفاض مما يشير إلى أن مصدر الغذاء للبكتريا الأسرع في التحلل (في وسط الكومة) قد استهلك بشكل كبير. بعد وقف ارتفاع الحرارة بعد تقليب الكومة لا يكون هناك ميزة لإجراء تقليب لاحق للكومة . عندما

تصبح الكومة قمرية من المواد تكون ذلك دليل على صلاحيتها للاستخدام . بعض المتمرسون يفضلون ترك الكومة حتى تتضج لما يزيد عن عام وهذا يحقق فوائد من الكومة الكيموست لمدة أطول .

الازدياد الحيوي Bioaugmentation يعطى إدخال مجموعة من السلالات الميكروبية الطبيعية أو الأنواع المهندسة وراثيا لتحقيق المعالجة الحيوية bioremediation . في العادة فإن هذه الخطوة تتضمن دراسة الأنواع الداخلية المستوطنة في المنطقة . إذا كان النوع المحلي لا يملك مكنية التمثيل التي تمكنه من القيام بعملية المعالجة الحيوية يمكن بل يجب تقديم أنواع خارجية exogenous تملك المصارات التمثيلية المطلوبة إلى الوسط .

المعالجة Remediation تعني التخلص من التلوث أو الملوثات من الأرض (بما فيها الرواسب في المجاري المائية) لتحقيق الحماية العامة للبيئة أو من مواقع الأرض البنية حتى يمكن إعادة استخدامها . إعادة استخدام هذه المواقع البنية من الحقول تعتبر جزء من حركة اندماج المدينة وتسمح بإعادة خلق المساحات الصناعية التي تطلت سابقا وفي بعض الأحيان للصناعة ولكن في الغالب لفرض إنشاء مساكن السكنى بكثافة خاصة في المناطق جميلة المنظر (على طول المواني والأنهار) وبالقرب من وسط المدينة أو أماكن النقل الكبرى مثل محطات السكك الحديدية .

المعالجة بوجه عام تمثل حزمة أو سلسلة من التدرجات وتعتمد على تقويم المخاطر الصحية والايكولوجية حيث لا توجد معايير تشريعية مناسبة أو عندما تكون المعايير القياسية مجرد نصائح (يطلق عليها في الغالب الأهداف الابتدائية للمعالجة Preliminary 'PRG's' remediation) . المعالجة تعني وسط جديد وهو يمثل وجود وسط في وسط آخر ((Richard Grusin, 1999) . في أمريكا فإن أكثر المتشدين نحو PRG's ينتمون إلى وكالة حماية البيئة الأمريكية المنطقة التاسعة EPA وكذلك الوكالة نفسها في كندا . يوجد في دول الاتحاد الأوروبي قواعد قياسية يطلق عليها Dutch standard . ولكل دولة معاييرها القياسية .

عندما يعتقد أن موقع ما ملوث يجب إجراء تقييم للوضع ائتهاء لتاريخية استخدام الموقع والمواد المستخدمة مما يساعد في وضع إستراتيجية وطبيعة أخذ العينات والاختبارات الكيميائية واجبة الإجراء . يجب أن يؤخذ في الاعتبار أن المواقع المجاورة أو التي تم اتصالها بالتسوية أو الملاء قد تكون ملوثة كذلك . كمثال فإن موقف أو محطة العربات قد تسوى باستخدام النفايات الملوثة لتسويتها بالملاء . لذلك يكون من الأهمية اعتبار

وضع التلوث هذا احتمال انتقاله للتربة والماء والهواء . لذلك يجب إجراء اختبارات على الأثرية و سطح التربة والمياه السطحية والأرضية قبل وبعد المعالجة الحيوية . هذه النقطة أو هذا التوجه يثير الجدل لأن الجميع لا يريدون أن يتحملوا أي تكاليف لتنظيف الموقع . لذلك فإنه إذا وجدت هذه المواقع ملوثة يشار إليها علانية وكتابة مما يؤدي إلى خفض قيمتها إذا أريد بيعها . للأسف الشديد لا يوجد من يقبل الإسهام في تكاليف تقييم وضع التلوث . المؤسسات التي تقوم بإجراء الاختبارات للكشف عن وضع التلوث إجبارياً في المواقع المطلوبة يتوفر لها الحماية فيما يتعلق بنتائج التقييم عن الوكالات البيئية المعنية بالموضوع . تقدم بيانات أو معلوماتية خاصة تبعاً لقانون حرية المعلوماتية لا تنطبق عليها إجراءات الحماية .

لا بد من توفير الميزانيات المطلوبة لتنفيذ برامج المعالجة أو التخلص من الملوثات عن طريق فرض رسوم أو ضرائب معينة على المصانع التي تلوث البيئة بما يمكن من معالجة المواقع الملوثة أو إجبار هذه المصانع على القيام بعمليات المعالجة لتخليص المواقع من التلوث . بعض الدول تأخذ طريقاً آخر حيث تستقطع مساحة معينة من الأراضي وتعرضها لإقامة مباني للسكنى بأسعار عالية وتأخذ فرق الأسعار لأجراء عمليات التنظيف من الملوثات وإعادة البناء والعرض للبيع على صورة وحدات سكنية .

تكنولوجيات المعالجة متعددة ومختلفة وللحصول على معلومات تفصيلية يمكن الرجوع للموقع <http://www.clu-in-org> . بعض التكنولوجيات تثير الجدل خاصة أي شيء يتضمن استخدام المحارق تحت درجة حرارة منخفضة نسبياً بسبب مخاطر انفراد الديوكسين في الغلاف الجوي من خلال الغازات العادمة المنبعثة . لهذا السبب فإن مقترح المعالجة دائماً يستخدمون مسميات أخرى مثل المؤكسد الحراري thermal oxidizer والتحرير الحراري المباشر لتقليل تفكير العامة عن مخاطر المحارق . مع هذا فإن المحارق التي تستخدم درجة حرارة عالية متحكم فيها مع وجود مرشحات للغازات العادمة المنطقة لا تمثل أية مخاطر .

معالجة المشاكل البيئية خلال الوسائل الحيوية يطلق عليها "المعالجة الحيوية bioremediation" والاستخدام الخاص للنباتات في هذا السبيل يعرف بالمعالجة النباتية phytoremediation . من الأمثلة المحدد أو التطويق الكامل لمنطقة معينة بواسطة الحكومة المركزية بالرغم من معارضة الحكومات المحلية والمجتمعات المحلية لمصانع الكيماويات الأولى لوضع الميزانيات المطلوبة الخاصة بالمعالجة الحيوية اللازمة لإعادة تطوير المناطق السكنية التي تستوعب كثافة سكانية عالية وإقامة خطوط السكك الحديدية والمكاتب في أستراليا . يمكن الرجوع إلى <http://rhodesnsw.org> .

المعالجة النباتية *phytoremediation* اصطلاح تقني يستخدم لوصف معالجة المشاكل البيئية من خلال استخدام النباتات . بعض النباتات قادرة على استخلاص المواد الضارة مثل الزرنيخ والرصاص واليورانيوم من التربة والماء . من أمثلة هذه النباتات *alpine pennycress* وهو نبات ذات مقدرة عالية على تجميع مستويات عالية من الكاديوم والزنك طبيعياً من البيئة . هذا النبات يطلق عليه المجمع الفائق *hyper accumulator* لهذه المعادن والتي إذا وجدت في مستويات عالية بشكل غير عادي تحدث سمية للعديد من النباتات . من الأمثلة الأخرى لهذه المجمعات الفائقة نبات *brackro fern* هذا النبات يستخلص الزرنيخ من الأرض بمعدلات عالية كثيراً عن النباتات الأخرى . يتم تخزين الزرنيخ في أوراق هذا النبات بمعدلات أكبر ٢٠٠ مرة عما يوجد في التربة مما يحقق نجاح برامج فعالة وعملية لتنظيف الأرض . تستخدم نباتات عباد الشمس كذلك لتنظيف الأرض من اليورانيوم بالقرب من شيرنوبيل .

برامج التربية النباتية والهندسة الوراثية تمثل طرق قوية في تحفيز القدرات الطبيعية للنباتات أو إدخال هذه القدرات في أنواع بديلة من النباتات التي قد تكون أكثر ملائمة للظروف البيئية .

مدى المعاملات الحيوية للمشاكل البيئية كما وصفت في مضمون المعالجة النباتية تتكون في الواقع من العديد من العمليات نذكرها فيما يلي :

- الامتصاص النباتي *phytoextraction* - امتصاص المواد من البيئة مع التخزين في النباتات (التراكم النباتي *phytoaccumulation*) . • الثبات النباتي *phytostabilization* أو تقليل حركة أو انتقال المواد في البيئة . كمثال تحجيم تمسرب المواد التي تلوث الأرض . • التنشيط النباتي *phytostimulation* أو تحفيز النشاط الميكروبي لانهيار الملوثات خاصة وتقليدياً حول جذور النباتات . التحول النباتي *phytotransformation* وهو امتصاص المواد من البيئة مع حدوث انهيار في داخل النباتات *phytodegradation* . • التطاير النباتي *phytovolatilization* وهو يعني إزالة المواد من التربة أو الماء مع تحريرها وتفرداها في الهواء وربما إزالة المعادن الثقيلة من الماء الأرضي .

في دراسة منشورة في مجلة *hemosphere*, في عام ٢٠٠٤, 57(10), Dec, 1439-47 أشارت إلى إمكانية المعاملة المسبقة لفوق أكسيد الأيدروجين والنظام النباتي لعلاج تلوث الأرض ((Lin Qetal, 2004)). لقد تم اختبار فوق أكسيد الأيدروجين بشكل عريض كمادة مؤكسدة كيميائية في المعالجة الكيميائية أو كمنشط للاكسجين في موقع

المعالجة الحيوية للملوثات العضوية . في هذه الدراسة أجريت معاملة مسبقة بفوق أكسيد الأيدروجين والنظم النباتية لمعرفة قدرتها في معالجة الأرض الملوثة بالعناصر الثقيلة أو العناصر الثقيلة المرتبطة مع المواد العضوية في الأرض الملوثة . لقد تم جمع الأرض الملوثة بالعناصر الثقيلة من منطقة صناعية كثيفة في بلدة Fuyang بمحافظة Zhejiang في الصين . كذلك تم جمع الأرض الملوثة بالعناصر الثقيلة والمواد العضوية من نفس الأرض الملوثة مع تقويتها بكمية ١٠٠ ميكروجرام لكل جم^(١٠) من مركب ٤,٢-دايكلوروفينول (DCP-٢,٤) . أظهرت النتائج أن فوق أكسيد الأيدروجين H_2O_2 يحسن اختصار ٢,٤-DCP ويزيد من تيسر النحاس والزنك في الأرض . الزيادة الكبيرة في الكربون العضوي المذاب (DOC) في عملية الأكسدة يحتمل أن تكون السبب الرئيسي للزيادة الكبيرة في النحاس Cu الذائب في الماء تحت ظروف درجة الحموضة العالية . الزنك الذائب في الماء (Zn) يسهل إعادة ارتباطه بمكونات التربة في نفس الوقت ولفترة ما ولا يوجد ارتباط موجب مع الكربون العضوي المذاب . الزراعة بحشيشة الراي تؤثر على سلوك الملوثات في الأرض . لقد لوحظ أن اختفاء ٢,٤-DCP قد يحفز بواسطة وجود جذور النباتات وتيسر النحاس والزنك في الأرض المزروعة تتغير بسبب ميكانيكيات الحركة وإعادة الارتباط في منطقة الريزوسفير . تلوث ٢,٤-DCP سبب التيسر الأكبر للنحاس والزنك في المعاملة المسبقة بفوق أكسيد الأيدروجين . لكن مع زراعة حشيشة الراي كان من السهولة إعادة الارتباط في المرحلة الأقل تيسراً في الريزوسفير . لقد زادت تركيزات النحاس والزنك في السيقان مع المعاملة بفوق أكسيد الأيدروجين . لذلك أنت هذه النتائج إلى الاقتراح بأن المعاملة المسبقة بفوق أكسيد الأيدروجين تعتبر من الطرق المباشرة لتحفيز اختفاء الملوثات العضوية الثابتة (POP) وتحفز ذوبانية النحاس والزنك في الأرض . مع المعاملة المسبقة بفوق أكسيد الأيدروجين والنبات المناسب قد تكون بديل كافٍ لمعالجة الأرض الملوثة بالعناصر الثقيلة وحدها أو مع المواد العضوية .

ما هو الجديد في موضوع المعالجة الحيوية Bioremediation ؟ الجديد يتمثل في استخدام العمليات الميكروبيولوجية في معالجة الأراضي والماء الأرضي والأوساط البيئية المشابهة . هذه النظم تختلف عن النظم التقليدية لمعالجة الماء العادم من نواحي أنواع الكيميوبياتيات الواجب هنما والوسط أو النظام الذي يحدث فيه الاثيار . المواقع المستهدفة وغيرها يتكرر تلوثها بمخاليط متعددة من المركبات العضوية مثل الكريزوت وزيتوقود أو مخاليط المذيبات العضوية . تركيزات الملوثات الفردية تختلف بدرجة كبيرة داخل الموقع مع بعض المناطق التي يوجد فيها تركيزات متناهية الصغر من المواد الموجودة ومناطق ساخنة أخرى "hot spots" تحتوي على تركيزات أعلى بما يزيد عن

مليون مرة . في الغالب فإن العوالم غير العضوية مثل المعادن توجد كذلك في البيئة . من الأشياء التي تحصل أو تتركب على عدم تجانس مكونات العوالم ما يمثل طبيعة الوسط الملوث . على خلاف نظم معالجة عوالم البلديات مثل إمكانيات ووسائل معاملة الحماة المنشطة والتي فيها تكون الظروف ملائمة لتأكيد التجانس والخلط المتجانس فإن المعالجة الحيوية يجب أن تتناول المراحل المتعددة حيث أن البيئات غير المتجانسة مثل الأراضي التي توجد فيها الملوثات توجد في ارتباط مع جسيمات الأرض أو ذائبة في سوائل الأرض أو في هواء الأرض .

بمسبب هذه التغيرات الإضافية فإن المعالجة الحيوية الناجحة تعتمد على تدخلات أو اقتراحات صارمة داخلية تتضمن الاتجاهات أو الفروع العلمية مثل الهندسة والميكروبيولوجي والايكولوجي والجيولوجيا والكيمياء . هذه المعالجة الحيوية تعتمد في الغالب على الاستعانة بفريق متميز من الخبراء لتقييم وتصميم نظام المعاملة المناسب .

تكنولوجيا المعالجة الحيوية يمكن أن تقسم بشكل عريض إلى خارجية الموقع Ex situ أو داخلية الموقع In situ . الجدول (١-٣) يلخص معظم تكنولوجيات المعالجة الحيوية الأكثر شيوعا . التكنولوجيات خارج الموقع عبارة عن وسائل المعالجة التي تتضمن الإزالة الطبيعية من المادة الملوثة إلى منطقة أخرى (قد تكون داخل نفس الموقع) للمعاملة . المفاعلات الحيوية أو bioreactors أو الزراعة الأرضية أو عمل الكمبوست وبعض صور المعاملة الصلبة كلها أمثلة لطرق المعاملة خارج الموقع ex situ . على العكس فإن طرق المعالجة في داخل الموقع in situ تتضمن معاملة المادة الملوثة في نفس الموقع . التهوية الحيوية Bioventing للأراضي الملوثة وتنشيط الكائنات الدقيقة الداخلية في الطبقة المائية الأرضية aquifer تعتبر أمثلة لهذه الطرق .

جدول (١-٣) : تكنولوجيات المعاملة للمعالجة الحيوية

الزيادة الحيوية Bioaugmentation	إضافة المزارع البكتيرية للوسط الملوث وهي تستخدم بشكل متكرر في المفاعلات الحيوية ونظم المعالجة خارج الموقع ex situ .
المرشحات الحيوية Biofilters	استخدام الأعمدة للميكروبية العادية لمعاملة لتبعاثات الهواء .
التنشيط الحيوي Biostimulation	تنشيط المجاميع الميكروبية المتوطنة في الأراضي / أو في المياه الأرضية قد تجري في المعالجات داخل أو خارج الموقع .
التبوية الحيوية Bioventing	طريقة معاملة الأراضي الملوثة بواسطة سحب الأكسجين خلال التربة لتنشيط نمو ونشاط البكتريا .
عمل الكمبوست Composting	عملية هوائية أو معاملة محبة للحرارة وفيها يتم خلط المادة الملوثة بمادة مجمعة bulking agent ويمكن أن يستخدم في صورة محارق سالكة أو محارق مهواة أو مفاعلات تغذى باستمرار .
زراعة الأرض	نظام المعاملة في المرحلة الصلبة للأراضي الملوثة قد تجري في نفس الموقع أو في خلية معاملة الأرض المنشأة .

بصرف النظر عن الطبيعة الواقعية لتكنولوجيا المعاملة فإن جميع طرق المعالجة الحيوية تعتمد على توفر الكائنات الدقيقة المناسبة في المكان المناسب تحت الظروف البيئية المناسبة لحدوث الانهيار . الكائنات الدقيقة المناسبة أو الملائمة تشمل البكتريا أو الفطريات التي لها قدرات هيبولوجية أو تمثيلية لهدم الملوثات . في العديد من الحالات فإن هذه الكائنات توجد فعلا عند الموقع (الكائنات الدقيقة المتوطنة الداخلية) . في ظروف أخرى كما في المفاعلات الحيوية لمعالجة النفايات التي فيها تراكيزات عالية من المواد السامة فإنها قد تحتاج لإضافة كائنات دقيقة من الخارج للمادة . لكي تقوم الكائنات الدقيقة بهدم الملوثات يجب أن تكون قريبة من منطقة تواجد الملوثات كما يجب أن تكون في المكان السليم . لذلك فإن وجود الكائنات الدقيقة التي تهدم التولوين في الأراضي السطحية عند الموقع تكون ذات فائدة قليلة لمعالجة الطبقة المائية الأرضية حيويًا . في العديد من الحالات فإن وجود المادة الملوثة القابلة للانهيار الحيوي سوف تؤدي إلى حدوث غنى في الكائنات

الدقيقة القادرة على هدمها في المساحات الملوثة . إذا لم توجد هذه المجاميع من الكائنات الحية فإن بعض الميكانيكيات يجب أن تهتم لجعل الكائنات الدقيقة هي تلامس مع الملوثات . هذا قد يتضمن الطرق مثل دفع النظام لنقل الملوثات للمفاعل الحيوي فوق الأرض فإن إضافة المواد ذات النشاط السطحي Surfactants إلى تحت السطح لتحديد الملوثات المنصبة وإعادة تسهرها مرة أخرى للكائنات الدقيقة أو إدخال أو نقل الكائنات الدقيقة للمناطق الملوثة . بمجرد وجود الكائنات الدقيقة الملائمة في المكان الملائم فإن الظروف البيئية يجب أن يتحكم فيها أو تغير لكي تلامس النمو والنشاط التمثيلي للكائنات الدقيقة . هذه العوامل البيئية مثل الحرارة والمواد المغذية غير العضوية (بداية النتروجين والفوسفور) ومستقبلات الإلكترونات (الأكسجين والنترات والكبريتات) ودرجة الحموضة يمكن أن تتحول كي تلامس بيئة المعالجة الحيوية .

المعالجة الحيوية تقدم مميزات عديدة عن طرق المعالجة التقليدية كما في الدفن والضخ والمعاملة . الجدول (٤-١) يلخص مميزات المعالجة الحيوية بالمقارنة بتكنولوجيات المعاملة التقليدية . في الغالب فإن المعاملة الحيوية يمكن أن تجرى في موضع المادة الملوثة مما يحد من مشكلة وتكاليف النقل والنواحي القانونية. بسبب أن المعالجة الحيوية يمكن أن تستخدم في الغالب في مكان تواجد المواد الملوثة فإنه يمكن تقليل والحد من خلل الموقع في حالات عديدة فإن التصنيع والاستخدام الصناعي للموقع يمكن أن يستمر في نفس موقع إجراء المعالجة الحيوية . تؤدي المعالجة الحيوية إلى هدم وانتهيار المواد العادمة وفي الغالب إلى ثاني أكسيد الكربون والماء . هذا يعني دوام التخلص من النفايات بشكل قانوني على المدى الطويل المرتبط بطرق المعاملة غير الهلابة . في النهاية فإن المعالجة الحيوية يمكن أن تتجمع مع تكنولوجيات معاملة أخرى في نظام يطلق عليه قطار المعالجة بما يسمح بمعالجة مخلوط النفايات والعوادم الملوثة .

جدول (٤-١) : مميزات المعالجة الحيوية

- يمكن إجراؤها في نفس موقع المواد الملوثة المراد معالجتها .
- الحفاظ على خلل الموقع لأقل حد ممكن .
- تقليل تكاليف النقل والنواحي القانونية .
- التخلص من العوادم بشكل دائم .
- تقليل النواحي القانونية على المدى الطويل .
- يمكن أن تتجمع مع طرق أخرى للمعالجة في قطار المعالجة .

على غرار أي تكنولوجيا للمعالجة فإن المعالجة الحيوية لها محدودياتها وعيوبها . بعض الكيميكائيات مثل المركبات الكلورينية العالية والعناصر لا يسهل انهيارها حيويًا . الجدول (١-٥) يلخص المراتب العامة للملوثات ودرجات حساسيتها النسبية للانهيار الحيوي . بالإضافة إلى ذلك فإنه مع بعض الكيميكائيات قد يؤدي إلى الانهيار الميكروبي إلى إنتاج مواد أكثر سمية أو أكثر حركية عن المركب الأصلي . كمثل فإنه تحت الظروف اللاهوائية فإن الترايكلورواثيلين (TCE) تتعرض لسلام من التفاعلات التي تعال ميكروبيولوجيًا مما يؤدي إلى إزالة ذرات الكلورين من الجزيء . يطلق على هذه العملية فقد الهالوجينات الاختزالي reductive dehalogenation . الناتج النهائي لهذه السلسلة من التفاعلات هو كلوريد الفينيل (VC) وهو مسرطن معروف . لذلك فإن المعالجة الحيوية تستخدم بدون فهم واعي للعمليات الميكروبية المشتركة ومن ثم تؤدي فعليًا إلى حدوث مواقف سيء عما هو يحدث مع بعض الحالات الموجودة . المعالجة الحيوية عبارة عن طريقة علمية مكثفة والتي يجب أن تجهز وتصمم بما يتماشى مع الظروف الخاصة بالموقع . لذلك فإن التكاليف الابتدائية لتقييم الموقع وتوصيفه وتقييم جدوى المعالجة الحيوية قد تكون أعلى من التكاليف المرتبطة بكثير من التكنولوجيات التقليدية مثل الفصل الهوائي . كما هو الحال مع جميع تكنولوجيات المعالجة الحيوية فإن هناك حاجة لإجراء استكشاف مكثف للموقع خلال تنفيذ البرنامج .

متطلبات الاستكشاف monitoring قد تتضمن بعض صور الاستكشاف الميكروبيولوجي بالإضافة إلى الاستكشاف الكيميائي المرتبط بطرق المعالجة الطبيعية والكيميائية . في النهاية توجد عقبات وتحديات تشريعية التي تؤثر على تنفيذ عمليات المعالجة الحيوية . مشاريع وبرامج المعالجة الحيوية يجب أن توفر جميع متطلبات التشريعات البيئية التي تصلح للتطبيق في الموقع والمادة الملوثة المراد معالجتها . اعتمادًا على الموقع فإن قانون الحفاظ على المصادر والشفاء Resource Conservation and Recovery Act (RCRA) وقانون الاستجابة البيئية المكثفة بين التعويض والقانونية Comprehensive Environmental Response Compensation and Liability (CERCLA) والنظام القومي للتخلص من النفايات (NPDES) تسمح على المستوى القومي والمحلي بالتعامل مع الملوثات ومعالجتها تبعًا لشروط كل قانون . بالإضافة إلى ذلك فإن الكائنات الدقيقة خاصة الكائنات المهندسة وراثيًا تضاف إلى الموقع وهذا يخضع كذلك إلى شروط قانون مكافحة المواد السامة وكذلك Toxic Substances Control Act (TSCA) والقانون الفيدرالي للأفات النباتية Federal Plant Pest Act (FPPA) كما ذكر الباحث ((Baski, 1991) .

جدول (١-٥) : أقسام الكيماويات وخصائصها للمعالجة الحيوية

الانتهيار الحيوي	أمثلة	أقسام الكيماويات
هوائي ولاهوائي	بنزين - تولوين	ألدركربونات عطرية
هوائي ولاهوائي	أسيتون - MEK	كيتونات واسترات
هوائي	زيت الوقود	ألدركربونات بترولية
هوائي (مغذيات الميثان)	PCE - TCE	مذيبات كلورينية
لاهوائي (تقد الكلور الاختزالي)		
هوائي	أثيراسين ، بنزو (لقا) بيرين ، كوينزومت	ألدركربونات عديدة العطرية
هوائي		سيليكونات عضوية
هناك بعض الألة تشير إلى صعوبة هضمه	أروكلورات	بولي كلورينيد بيفينيل
غير قابل للانهيار ، امتصاص حيوي تجريبي	كلامبيوم	PCB's العناصر
غير قابل للانهيار	يورانيوم ، بلوتونيوم	المواد النشطة إشعاعيا
غير قابلة للانهيار	أحماض غير عضوية - مواد كلوية caustics	المواد المحدثة للتآكل
غير قابلة للانهيار		أسبستوس

بسبب أن المعالجة الحيوية تتضمن تكامل العديد من التقنيات العلمية والهندسية فإن المعلوماتية عن المعالجة الحيوية متفرقة بشكل عريض خلال المراجع التقنية . هناك المجالات والكتب في مجالات الهندسة الكيميائية والهندسة البيئية والهندسة المدنية والجيولوجيا الهيدروليكية والكيمياء التحليلية والتوكسيكولوجي والميكروبيولوجي . بعضها مصادر للمعلوماتية المطلوبة . علاوة على هذه الكتب والمراجع يوجد عدد كبير من اللقاءات العلمية التي تنشر إصدارات عن المعالجة الحيوية . في النهاية توجد قواعد بيانات إلكترونية متاحة من خلال وكالة حماية البيئة الأمريكية Environmental Protection Agency (EPA) توفر معلومات مفيدة . الجدول (١-٦) يقدم معلومات عن هذه المصادر من المعلوماتية . وسوف أشر باللغة الإنجليزية كما هي تجلب لأية أخطاء في المواقع .

جدول (١-٦) : مصادر المعلومات عن المعالجة الحيوية في قواعد المعلومات الإلكترونية

Alternative Treatment Technology Information Center (ATTIC)

EPA database on innovative treatment technologies. Provides information on treatment technologies, treatability, sources of technical assistance, and a calendar of conferences, etc. relating to hazardous waste treatment. In addition, ATTIC has a special interest group (SIG) electronic bulletin board dedicated to bioremediation.

Cleanup Information Bulletin Board (CLU-IN)

Formerly known as the Office of Solid Waste and Emergency Response (OSWER) Bulletin Board. Contains information on innovative technologies for the remediation of Superfund and RCRA corrective action sites. Numerous special interest group areas including Ground Water, and Innovative Technologies.

System operator: (301) 589-8368 Online access: (301) 589-5366

EPA's Computerized On-Line Information Service (COLIS)

Free EPA on-line service for information on site cleanups. Currently consists of four modules: (1) case history files, (2) library search system, (3) site applications analysis reports, and (4) RREL treatability database.

System operator: (908) 906-6851 Online access: (908) 548-4636 Password EPA.

Vendor Information System for Innovative Treatment Technologies (VISITT)

Free EPA database (5^{1/4}-in or 3^{1/2}-in diskettes, DOS Version 3.3 or higher). Contains information on innovative technologies (bioremediation, thermal adsorption, chemical treatment, and soil washing) and companies which supply the technology. Information is based on information supplied by vendors. Information is not reviewed or certified for accuracy by the EPA. To obtain copies of the database, call VISITT Hotline: (800) 245-4505 or (703) 883-8448.

REFERENCES

- Baski, J. S. 1991. Impact of present and future regulations on bioremediation. *J. Indust. Microbiol.* 8: 13-22.
- Eckenfelder, W. W., Jr. 1989. *Industrial Water Pollution Control*. McGraw-Hill Publishing Company, New York.
- Kovalick, W. W., Jr. 1991. Removing Impediments to the Use of Bioremediation and Other Innovative Technologies, in *Environmental Biotechnology for Waste Treatment*, G. S. Sayler, R. Fox, and J. W. Blackburn (eds.). Plenum Press, New York, pp. 53-60.

ثالثاً : الميكروبات والإنسان والنباتات : داء ودواء وغذاء

السؤال الأول : ما هي الميكروبات والدور الذي تلعبه في الأماكن التي توجد فيها ؟

الميكروبات ما هي إلا عضويات دقيقة توجد في التربة والماء وشبكات الصرف الصحي ولكولم القمامة حيث تقوم بتحويل هذه النفايات إلى نواتج غير ضارة لا يمكن إتكار مبالغها على البيئة وإسهاها في تحقيق عوائد اقتصادية محسوسة تنعكس إيجاباً على منظومة الإنتاج الزراعي . لذا أن نتخيل الوضع التي كان يمكن أن يكون عليها كوكب الأرض إذا لم تكن هناك ميكروبات فعالة وإذا لم تتحلل المخلفات والنفايات والجثث وبقايا النباتات وإذا لم تفعل وتحدث ما أطلق عليه الدورات الحيوية . لولا للميكروبات والنار لما كان كوكب الأرض على الحالة التي هو عليها الآن . من المثير للدهشة أن الإنسان يتطلع دائماً وبأخذ في الحسبان عمليات الإنتاج والتخليق والنمو ولا يهتم بالعمليات الهامة التي تخلصه والبيئة التي يعيش عليها ومن حوله من النفايات التي تنتجها عمليات البناء وجميعها من صنع نشاطات الإنسان وهي عمليات للتآكل والتفكك والتفكك . وهذه ثلاثة تسميات مختلفة لعمليات متشابهة . التفكك يدل على شيء لا يريد الناس حدوثه والتخلص شيء يريدون حدوثه بل ويشجعون حدوثه أما التحلل فهو عملية وسط بين التفكك والتخلص . في هذا المقام نركز على الجانب المشرق الذي تقوم به الميكروبات في التخلص من النفايات أياً كانت من خلال الهدم والتحلل ولكننا في نفس الوقت سوف نشير في عجالة إلى الدور السلبي بل والسببي الذي تقوم الميكروبات والكائنات الدقيقة في مسار الأطعمة وغيرها من عمليات المرضية الضارة بالصحة العامة وهذا الفساد ناتج عن تكاثر أنواع معينة من البكتيريا بعضها لاهوائي يفسد الأطعمة في زجاجات التعليب إذا كان التعليب غير كافي وبعضها مختزلة تنتج غاز كبريتيد الإيدروجين ذات الرائحة الكريهة كما في الذرة المعلبة ويطلق على هذا الفساد الاتان الكبريتي وهناك بكتيريا تنتج غازات في المعلبات وتسبب انفجارها . من أخطر أنواع البكتيريا سي بوتيلينوم التي تظهر في اللحم المعلب وهي بحد ذاتها غير سامة ولكنها تفرز سموم شديدة الخطورة استخدمت في الحرب الميكروبية وتسبب مرض خطير يطلق عليه "بوتيليزم" يؤدي إلى الموت عند تناول أطعمة مسممة به . وهناك فطريات الأعفان خاصة الأسبرجيلوس تتلف الخبز والجبن والجبوب إذا كانت غير جافة جيداً أو إذا كانت مخزنة في مخازن غير محكمة الإغلاق . هناك عفن يتكاثر داخل قشرة البيض الدواجن ألهوميجانوس ويسبب إصابة الفقس بمرض التدرن الرئوي وقد تنتقل العدوى للعمل الذي يتعاملون مع هذه الكائنات المصابة كما حدث في ناتقي الريش في فرنسا . من أخطر الأضرار على الإنسان والحيوان تلك التي تحدث من تناول الفول

السوداني المعفن حيث يتلف الكبد بسبب السموم التي تفرزها هذه الفطريات خاصة سم الأفلاتوكسين .

الدور التخريبي والإضرار الذي تقوم به الميكروبات في المواد غير الغذائية من الأمور الخطيرة التي قد لا يتصورها البعض . من الأمثلة نمو فطريات الأعفان على الجدران والسقوف في المنازل والمخازن في حالة ارتفاع نسبة الرطوبة بالرغم من أنها لا تنمو ولا تتكاثر على الجبس ولكنها تنمو على الورق والصمغ حيث تتغذى عليها الميكروبات . الأعفان تنمو على الجلود ومنتجاتها بالرغم من عدم ملائمة الجلد في حد ذاته لغذائها وتكاثرها ولكنها تستغل الصبغات والمواد التي تستخدم لتلميع الجلد . عندما تزول المبيدات الفطرية من على مواد الأديكولور في المنازل والمخلات سرعان ما تنمو فطريات الأعفان . من الأمور الطريفة ما حدث في الحرب العالمية الثانية من تلف عدسات الكاميرات والمناظير والأسطح الزجاجية من جراء نمو فطريات أعفان أريستريثيس ، أجلو كوز حيث كونت الأعفان طبقة رقيقة على هذه الأسطح . بالرغم من المقاومة المعتدلة النسبية للأخشاب ضد الاهتراء الجاف إلا أنه لا ينجو من هجوم فطريات الأعفان حينما وجد في المباني والغابات والحدائق حيث تهاجمه أنواع عديدة من الفطريات وتسبب له خسائر فادحة والسبيل الأفضل هو الجفاف ولكن البعض يلجأ لمعاملة الأخشاب بالكريوزوت وهذا يستمر فعلا لسنوات يتوقف عندها على الرطوبة .

تلمس الميكروبات نورا هاما في تكوين المخلفات وإعادة الدورة الطبيعية للعناصر الإحيائية فالفطريات مثلا تهاجم الأخشاب وتفككها ثم تقوم البكتريا بهدمها وتحليلها إلى الأحماض الدهنية البسيطة التي قد تستفيد منها ميكروبات أخرى التي تعيش على السليلوز. الميثان من الغازات الشائعة لعملية الهضم وتولد الحرارة كذلك مما يفسد انتشار البكتريا المحبة للحرارة على كوكب الأرض . الميكروبات تهاجم الصدف كذلك وهو بروتين حيواني (كيراتين) ومن ثم فإن التفكك ينتج مواد نيتروجينية . كما تستطيع الميكروبات تفكك الدهون كما في الجلود وحبس الجدران حيث تستفيد الميكروبات من الأصبغة المضافة . يحضر في هذا المقام الوفيات التي حدثت من جراء استنشاق هواء يحتوي على الزرنيخ الناتج من فعل للكائنات الدقيقة على الدهون وأوراق الجدران الملوثة بمركبات الزرنيخ . يعتقد الكثيرون أن المطاط من المواد الثابتة المقاومة للتآكل والانهيار وهذا غير حقيقي حيث تقوم الاكتينومييسيت التي توجد في كل مكان بمهاجمة المطاط سواء على صورته الأصلية أو المضاف إليه الكبريت وعندما يبطل هذا الخليط تنشط البكتريا المؤكسدة للكبريت وتتكاثر عليه وتحوله إلى حامض الكبريتيك الذي يهاجم المطاط . بكتريا

الثيوبوليسيس المؤكسدة للكبريت سببت خسائر فادحة من جراء إتلاف خرطوم إطفاة الحرائق ومعدات العوائل بسبب حامض الكبريتيك .

البلاستيكات وبعض أنواع المطاط الصناعي المطاط المكلور + السايكونات ملزمة ضد هجوم الميكروبات حيث تقوم البكتريا بهجوم المركبات الإضافية التي تشكل وسط صالح للتكاثر لها وللفطريات ولكنها لا تهاجم البلاستيك نفسه . لحسن الحظ أن كلا البلاستيك والمطاط الصناعي يتفكك بالضوء وبذلك يصبح في متناول الميكروبات التي تقوم بهدم وإخالة الدورات الطبيعية . أحماض الدبال تتفكك ببطيء شديد على غرار بعض المركبات العضوية المعقدة في قطران الفحم . هناك العديد من الميكروبات القادرة على استهلاك الألدروكربونات التي تتشكل طبيعياً ومن أهمها البكتريا المؤكسدة للميثان كما سبق القول كما أنه توجد بكتريا وفطريات أعفان وخمائر قادرة على أكسدة الألدروكربونات في النفط ووجودها في منطقة ما يشير إلى احتوائها على النفط الخام . في هذا المقام نذكر بما حدث في بقع الزيت التي نتجت من حرق آبار البترول ولم يزلها سوى بكتريا مهندمة وراثية من أحد معامل الجيش الأمريكي . على الجانب الآخر تحدث مأساة إذا تسربت هذه البكتريا واستقرت في مستودعات وخزانات الزيت الخام في حال وجود الماء لأن البكتريا تتكاثر في الماء وليس في الزيت أو المازوت . يعتقد بعض الباحثين أن البكتريا المغترلة للكبريتات يمكنها أكسدة الألدروكربونات نفسها باستخدام الكبريتات ويتشكل كبريتيد الألدروجين الذي يلوث النفط ويتحول ولو جزئياً إلى الكبريت الحر الذي يسبب تآكل أجهزة تزويد الطائرات بالوقود خاصة في المناطق الاستوائية وشبه الاستوائية . لذلك لابد من الوقاية من أضرار البكتريا مع النفط عن طريق تنظيف الوقود من الماء بانتظام واستخدام مواد كيميائية فعالة ضد البكتريا المغترلة للكبريتات . الخسارة هنا مادية ولو أن هناك أنواع خطيرة من التآكل عندما يتشكل كبريتيد الحديد بسبب اختزال البكتريا للكبريتات ويتآكل عند تعرضه للهواء ويصبح سائلاً لدرجة قد تشعل بخار النفط في الخزانات .

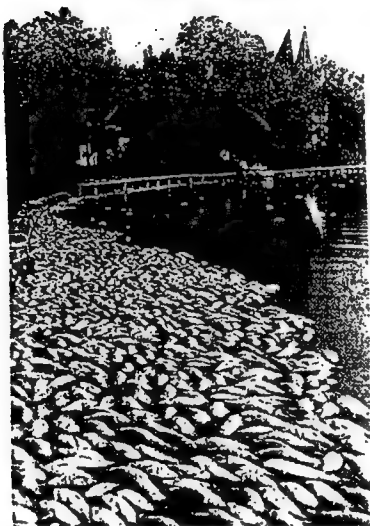
البكتريا المغترلة للكبريتات تسبب تآكل الأنابيب الحديدية المدونة تحت الأرض مسببة خسائر مادية فادحة وصلت إلى ٥ - ٦ بليون دولار في أمريكا وحدها عام ١٩٩٠ . وجود الماء ضروري وفي غيابه لا يبدأ التفاعل لأن الألدروجين يلتصق بسطح الحديد ويمنع حدوث أي تفاعل إضافي . أما إذا وجد الهواء يتفاعل الأكسجين مع الألدروجين مكوناً الماء ويحدث التفاعل ويكون الصدا على الحديد ويتآكل الحديد ميكروبياً . حيث يحدث في أنابيب الصرف الصحي والغاز والماء . لذلك لا ينصح بغير المواسير الحديدية تحت الأرض إلا إذا لم يكن هناك بديل آخر . في حالة الفخن لابد من التأكد من استمرار وصول الهواء إليها أو تغلف بطبقة من البلاستيك لا تمتص البكتريا اختراقها والوصول

إلى معدنة الحديد . هناك طرق الحماية وهي الكهروكيميائية إلا أنها باهظة التكاليف . حتى شبكات المياه الساخنة المصنوعة من النحاس ليست بمنأى عن التآكل من جراء هجوم البكتريا المختزلة للكبريتات وهي بكتريا محبة للحرارة والتي تنكثر في الأماكن الأبرد من الشبكة وتحول النحاس إلى كبريتيد النحاس .

قد يتساءل البعض : إذا كانت عملية الاختزال بواسطة البكتريا المختزلة للكبريتات هي السبب الأساسي للتآكل داخل التربة فلماذا لا يتم التخلص الكامل من الكبريت وبذلك تتوقف العملية بكاملها ؟ الإجابة ببساطة استحالة هذا العمل حيث التخلص من الكبريت من الأمور المستحيلة حيث أن عسر مياه الشرب يرجع إلى وجود كبريتات الكالسيوم ونفس الحال مع المياه الجوفية ومواد البناء الأخرى . البكتريا لا تحتاج إلا إلى كميات ضئيلة جداً من الكبريتات للنمو والتكاثر وفي أغلب الأحيان تكون متوفرة تحت سطح الأرض وهذا هو السبب في بقاء حدوث التحلل للمعادن تحت سطح الأرض . هذا يطلق عليه التآكل البكتيري وليس التآكل تحت الأرض بسبب وجود طرق أخرى للتآكل بخلاف الميكروبية . تستطيع العديد من فطريات الأعفان مهاجمة أغلفة الأسلاك المعدنية والكابلات وقد ينتج من هذا التآكل مواد أخرى تهاجم المعدن نفسه كما هو الحال مع الرصاص (تآكل ناجم عن نواتج الميكروبات وليس الميكروبات نفسها) كما في الأحجار والأسمنت المسلح . للكبريتيد الذي تشكله البكتريا المختزلة للكبريتات يتأكسد على سطح حجارة معبد انكوردات في كمبوديا ينخر حجارة المعبد بسبب حامض الكبريتيك الذي يتكون على الحجارة . هناك حالات مماثلة كما في التماثيل الحجرية بباريس والتآكل الذي تعاني منه وأنابيب المجاري المصنوعة من الأسمنت المسلح .

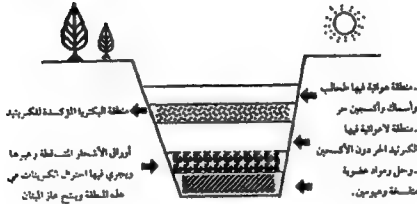
تلوث المياه مشكلة مستفحلة في العديد من دول العالم خاصة التلوث الكيميائي والميكروبي وتتوقف خطورة الوضع على إما إذا كان الماء جارياً أو راكداً . التلوث في مياه البحار والأنهار الجارية أقل بكثير مما هو الحال مع المياه الراكدة . ففي المياه الجارية يتوفر الهواء والميكروبات اللذان يقومان معا بأكسدة المادة العضوية وتحولها إلى ثاني أكسيد الكربون ونواتج أخرى مثل اللجنين والهيومين وهي نواتج منيعة ضد هجوم الميكروبات وتترسب بسرعة دون حدوث أضرار تذكر . في الماء الراكد وعندما تستنفذ الميكروبات كامل الهواء المتوفر وتبدأ البكتريا اللاهوائية بالتكاثر وإنتاج رائحة كريهة تؤدي إلى موت الأسماك وتبدأ البكتريا المختزلة للكبريتات بالتكاثر أيضاً ومن ثم فإن الروائح الكريهة وكبريتيد الهيدروجين تحدث تسمم لمعظم الكائنات الحية . الشكل التالي يمثل أسماك ميتة قتلها اختزال الكبريتات البكتيري (مأخوذة من كتاب : الأحياء الدقيقة -

الميكروبات والإنسان للعلماء جون بوستجيت ترجمة د. جميل الفحاح والصادر عن مطابع
وزارة الثقافة - دمشق - سوريا - ١٩٩٦ .



أسماك مينة قلها المختزل الكيرينات الكيريني : في العام ١٩٧١ أصبحت بحيرة (باليك) في
يوغوسلافيا شديدة التلوث فترعت البكتريا الهوائية واستهلكت الأكسجين المتحلل حميمه وهذا
ما مكى البكتريا اللاهوائية للكبيرينات ، وهي لاهوائية ، من التكاثر بفقره ، وسبب كيريسد
الهابدوجين الذي شكلته جسم أعداد كبيرة من سمك الشبوط النهري .

توجد في البحيرات والبرك الركدة مناطق أكثر تلوثاً عند القاع حيث يكون الكبريتيد حراً وتوجد فوق هذه الطبقة منطقة تتكاثر فيها البكتريا المؤكسدة للكبريت تستفيد من هذا الكبريتيد الحر بشكل طبيعي . سمك هذه الطبقة البكتيرية يعتمد على مدى صفاء الماء الذي يسمح بمرور الضوء (لأن هذه البكتريا من ذوات التغذية الذاتية الضوئية) وفوق هذه الطبقة تعيش الأسماك والطحالب والعوالق (البلاكتون) وتشكل البحيرة بأكملها نظاماً مستقراً وتستمر دورة الكبريت بهدوء في أدنى المستويات .



قد يحدث التلوث المائي بشكل خطير بسبب المخلفات الصناعية والصرف الصحي مما يحدث خلل في التوازن الطبيعي نتيجة لاتساع المنطقة اللاهوائية فقد يتقلب لون البحيرة بأكملها إلى اللون الأحمر نتيجة لتكاثر بكتريا الكبريت الملونة ويموت السمك . مازال في الأذهان ما أحدثته بكتريا الكروماتيوم الملونة المؤكسدة للكبريتيد التي تسود في وادي النطرون أيام سيناء موسى عليه السلام وارتباطها بحدوث أول حالة طاعون في مصر . قد يحدث التلوث بسبب انتشار الطحالب والبنية والخضراء . مثال آخر هو المجرى الأسفل لنهر النيل في السيلياش شديد التلوث والسامة على الأسماك والنباتات رائحة كبريتيد الأيدروجين وقد أدى مجابهة هذا الوضع إلى وضع تشريعات غيرت من الممارسات في النهر ومن ثم عاد سمك المالمون مرة أخرى بعد انحصار التلوث . ماذا أقول عن وضع

التلوث في نهر النيل مصدر الحياة والنماء للمصريين ؟ ماذا نقول كذلك فيمن يقومون عمدا بالتسبب بمخلفات الصرف الصحي بكل ما تحمله من ملوثات كيميائية صناعية وزراعية في المياه المالحة للبحار ؟ لولا أن الملوحة تقتل معظم الميكروبات لحدث ما لم نحمد عقابا ... رحمته يا رب ...

السؤال الثاني : ماذا عن العلاقة بين الإنسان والميكروبات ؟

الميكروبات أو العضويات النقيقة ما هي إلا مخلوقات غير مرئية العين في أي مكان على الأرض توجد فيه حياة ومخلوقات أكبر وقد توجد وحدها تحت ظروف لا يمكن أن تعيش فيها كائنات أو عضويات أخرى . يطلق على القشرة التي تغطي كوكب الأرض وحيث تعيش الأحياء العضوية بالغلاف الحيوي biosphere وتحتل معظم المخلوقات على الأرض السطح الفاصل بين الغلاف الحيوي والأرض . هناك الطيور التي تطير لمسافات كبيرة في الجو بينما اللاقناريات تحفر في الأرض لمسافات ليست كبيرة بينما الأسماك تحتل مدى واسع تحت سطح البحر ولأعماق كبيرة . لقد تأكد من وجود جراثيم القطريات والبكتريا بكميات كبيرة على ارتفاعات شاهقة في الجو تتعدى الكيلومتر الواحد فقد وجدتها وكالة الفضاء والطيران ناسا على بعد ٣٢ كيلومتر والميكروبات وجدت على أعماق تتعدى ١٠ كيلومتر في المحيطات . لقد وجدت ميكروبات حية في الأرض في تجاويف الصخور على عمق ٤٠٠ متر . يمكن القول أن السمك الأقصى للجو الحيوي حوالي ٤٠ كيلومتر بينما تحدث أنشطة الكائنات الحية ضمن مجال لا يتعدى عشرة كيلومترات في البحر وعلى اليابسة وفي الطبقات الدنيا من الجو . لقد تأكد أن غالبية الكائنات الحية تعيش ضمن مجال يقارب الثلاثين متر .

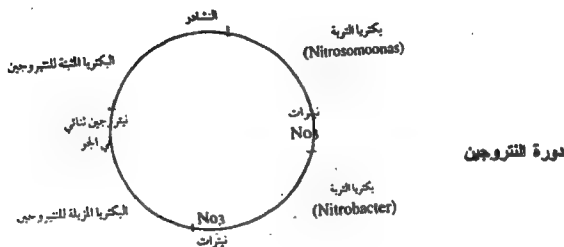
الكائنات الحية متعددة ومتنوعة بشكل مذهل وهي تعيش معا في توازن إلهي عجيب برغم التداخلات فيما بينها واعتماد بعضها على البعض الآخر وحدث التناقص وتقوم الطبيعة بتبديل الخلل بعد حدوثه . دراسة العلاقة بين الكائنات الحية والبيئة يطلق عليها علم الأيكولوجي . يعتمد الإنسان والحيوان على النباتات واكلات العشب والنباتات تعتمد على ضوء الشمس لذلك فإن الشمس تعتبر القوة المتحركة في استمرار الحياة على الأرض. يبدو أن هناك طائفة ثالثة من الأحياء يعتمد عليها الإنسان والحيوان وهي الميكروبات وهي أساسية لوجود الأحياء الراقية ومن أهمها الإنسان . قد يطلق البعض مسميات جراثيم ، أعفان ، خمائر ، فطور ، وطحالب أو البكتريا ، الفيروسات ، على الميكروبات المجهرية . هذه المخلوقات توجد بوفرة تفوق ما عداها من الكائنات الحية ففي الجرام الواحد من التربة يوجد ما يقارب المليون من البكتريا الحية حجم الواحدة من ١-٢ ميكرومتر (واحد من ألف جزء من المليمتر) بمعنى أن كل هكتار من التربة الزراعية يحتوي من ٢٠٠-٥٠٠

رطل من الميكروبات . لقد قدرت مجمل الكتلة للحياة الميكروبية بخمسة إلى ٢٥ ضعف من كتلة الحياة الحيوانية في البر والبحر .

تتكاثر الميكروبات بسرعة فائقة ومعدلات مذهلة إذا توفر لها الغذاء والحرارة المناسبة وكمثال فإن الخلية الواحدة في بكتريا ايشيرشيا كولاي تنتج كمية كبيرة من البكتريا تفوق كتلة الأرض في ثلاثة أيام إذا توفر لها الغذاء الكافي . هذه المخلوقات المجهرية مسئولة عن معظم التغيرات الكيميائية التي تحدث على كوكب الأرض . لذلك يكون السؤال المطروح : ما هي أهمية الميكروبات في عالم الكيمياء ؟ بدئ ذي بدئ نقول أنه في السوقت الحالي قد استقرت وهذات الكيمياء على سطح الأرض عما كان الحال عليه في العصور الأولى من نشأة الكون . التحولات الكيميائية تحتاج طاقة تتوفر معظمها من الشمس ولسنا في حاجة للتذكرة بأن الجو الحيوي للأرض نظام ديناميكي في التحولات الكيميائية تقوم به عوامل حيوية على حساب الطاقة الشمسية . نحن لا نستطيع القول بأنه لا تحدث أية تغيرات في الجو الحيوي للأرض الآن ولكن يمكن القول باستمرار حدوث تغيرات بطيئة والأنشطة الحيوية متعددة يكبح بعضها البعض الآخر حيث نجد أن التحولات الكيميائية على كوكب الأرض تخضع للنظم الدائري أو الدائر بمعنى تحول تركيب عضوي إلى تركيب غير عضوي والعكس وهكذا حتى يرث الله الأرض ومن عليها .

من الأسئلة الواضحة عن التحولات الكيميائية التي تلعب فيها الكائنات الدقيقة دوراً هاماً على كوكب الأرض يساهم في استمرار الحياة ما يحدث مع غاز النيتروجين . الغاز هذا يكون أربعة أخماس جو الأرض وهو خامل لا يشتعل ولا يساعد في الاحتراق ولا يؤدي للكائنات الحية ويقاوم الدخول في تراكيب كيميائية ثقافية . على الجانب الآخر نجد أن النيتروجين يمثل ١٠ - ١٥% من ذرات جزيئات البروتين التي توجد في جميع الكائنات الحية (المضلات - الأعصاب - العظام ... وغيرها وكذلك في الإنزيمات ...) متحدة مع غيرها من ذرات الكربون والهيدروجين والأكسجين وأحياناً مع الكبريت . لقد خلص العلماء إلى أن الكائنات الحية تتألف من ٨ - ١٦% من النيتروجين وهذا يوضح أن الكائنات الحية في حاجة إلى النيتروجين كي تنمو وتزدهر وعندما تحدث التحلل وتنقسم بعض الميكروبات وهذه تموت أيضاً بشكل طبيعي أو تلتهما أحياء أخرى مثل البروتوزوا . النيتروجين يوجد مستحذاً مع ذرات أخرى ومن ثم لابد من دخوله في عمليات التحول الحيوي أو التمثيل حتى يعاد مرة أخرى إلى الجو في صورة غاز النيتروجين وهي دورة حيوية غاية في النقة والإتقان وإذا لم تحدث الدورة لما أن ننصور ما كان سيحدث من نمار على كوكب الأرض وما حوله من محيط حيوي وغيرها . في هذه الدورة تقوم النباتات باستخدام الفترات من أجل النمو وتحولها إلى بروتينات نباتية وحيوانية وبعد ذلك تتحلل هذه

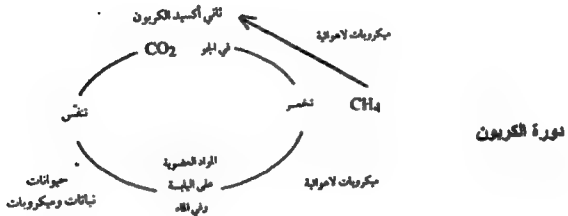
النباتات والحيوانات بفعل البكتريا وتطلق النشادر وتقوم مجموعتان من بكتريا التربة بتحويل النشادر إلى نترات عن طريق النتريتات . تستطيع البكتريا المزيل للنتروجين الموجودة في التربة ولكول السمد أن تطلق النتروجين من النترات على صورة جزيئات حرة من النتروجين وتقوم البكتريا المثبتة للنتروجين بتعويض النتروجين الذي يصرّب إلى الجو . الشكل التالي يوضح دورة النتروجين .



محتوى التربة من النتروجين المثبت (نشادر أو نترات) هو الذي يحدد خصوبتها والإنتاجية المحصولية . في حالة عدم خصوبة التربة وعدم قيام الكائنات الدقيقة بدورها يمكن اللجوء إلى إضافة المخصبات الصناعية والمصنعة ولكن بمقدار وحساب حتى لا تحدث تأثيرات جانبية ضارة وعكسية عما هو حادث الآن من تسمم الأرض من جراء الإسراف في إضافة الأسمدة النتروجينية خاصة البوريا في مصر .

هناك دورة أكسجين وهي في الأحياء في الأرض تكون وثيقة الصلة بالدورة التي يقوم فيها الأكسجين بدور هام في التحولات الجارية حيث أن جميع الكائنات الحية تنفس وتتغذى ما هو إلا تحول مركبات الكربون والهيدروجين التي يتكون منها الغذاء إلى ثاني أكسيد الكربون والماء ويتم ذلك بمساعدة أكسجين الهواء الجوي . تقوم الكائنات الحية بأخذ أكسجين الهواء وتخرجه في صورة ثاني أكسيد الكربون بينما العملية العكسية التي يؤخذ فيها ثاني أكسيد الكربون ويخرج بدلا منه الأكسجين تقوم بها النباتات الخضراء باستخدام

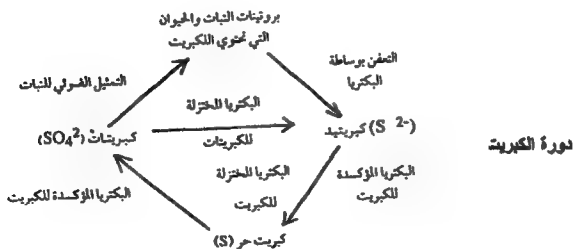
طاقة الشمس وحيث تقوم بإنتاج الكربوهيدرات . هذه العمليات تحافظ على التوازن في الجو حيث يبقى الأكسجين الجوي ٢١% ويظل ثاني أكسيد الكربون في حدود ٠,٠٣% . تعمل الكائنات الدقيقة في هذه الدورة على تحلل وتفتت بقايا المواد العضوية ومن ثم تعيد ثاني أكسيد الكربون إلى الجو مرة أخرى . في هذا المقام يجب الإشارة إلى البكتريا اللاهوائية التي لا تحتاج إلى الأكسجين في تنفسها ولقادرة على إنتاج الميثان أو الأيدروجين أو حمض البيوتريك من المواد العضوية التي لا ينفذ إليها الأكسجين مثل النباتات الخضرية المتحللة في أعماق البرك الراكدة . عندما يتأكسد الميثان ومعظم النواتج التي تنتجها البكتريا اللاهوائية تتأكسد مرة أخرى بواسطة ميكروبات أخرى تستخدم الأكسجين وتحوله في النهاية إلى ثاني أكسيد الكربون وهكذا يعد الكربون إلى الدورة مرة أخرى . يبلغ المعدل الإجمالي للكربون الناتج من الدورة قرابة عشرة آلاف مليون طن سنويا من خلال الدورة الآتية :



لقد أصبح القلق الذي كان يساور جميع المهتمون بشئون البيئة عن خلل التوازن في دورة الكربون حقيقة مع نهاية القرن العشرين حيث ارتفعت نسبة ثاني أكسيد الكربون في الجو ومازالت مستمرة في الارتفاع . الخوف كل الخوف أن يتعدى هذا الارتفاع قدرات التمثيل الضوئي الذي تقوم به النباتات وكذلك قدرة الميكروبات على استيعاب هذه الزيادة . الإنسان هو سبب هذه المشكلة الخطيرة بسبب ممارسته الخاطئة من حرق المواد الخام خاصة الفحم والزيوت والغاز الطبيعي . هذا الغاز يعتبر بمثابة البيت الزجاجي (البوتقة) حيث

يقوم بادخار حرارة الشمس مما يزيد من حرارة الأرض . هذه الكارثة تحدث بسبب نداعي طبقة الأوزون التي تحمي الأرض من الأشعة فوق البنفسجية وما يستتبع ذلك من مخاطر ومأسي على صور الحياة .

توجد عناصر أخرى مثل الأليروجين والحديد والمغنيزيوم والسليكون والفوسفور تدخل في تركيب الجزيئات الحيوية وتخفض لتغيرات دورية مشابهة دورة الفوسفور تأثير التلوث لأن ١٣ مليون طن من الفوسفور تنتقل من اليابسة إلى البحر سنوياً وتلعب الميكروبات دوراً مهماً في هذه الدورة هناك دورة في غاية الأهمية هي دورة الكبريت الحيوية حيث تحدث فيها تفاعلات الأكسدة والاختزال وهناك مجموعة من الميكروبات تقوم بالاختزال وأخرى تقوم بالأكسدة ما اختزالته الأولى والعلاقة بينهم ضئيلة ولكن المهم والمشارك بينهما هو عملية التمثيل لأنه يعتمد في الحالتين على ذرة الكبريت . في دور الكبريت يلاحظ اشتراك الكبريت في حالتين من حالات التأكسد لأن الكبريت نفسه أكثر تأكسداً من الكبريتيد ورغم عدم احتواؤه على الأكسجين والكبريتات أكثر تأكسداً . يأتي بروتين الحيوان في هذه الدورة من النباتات التي تحل عليها من الكبريتات في التربة . تطلق البكتريا الكبريت على شكل كبريتات وهي مادة مختزلة وتقوم بكتريا أخرى بالأكسدة هذا الكبريت ثم تقوم بكتريا أخرى باختزال الكبريت إلى كبريتات من جديد وتقوم بكتريا غيرها بالأكسدة للكبريتيد أو الكبريت إلى الكبريتات. بالطبع البكتريا تحتاج طاقة لهذه العمليات .



خلاصة القول أن الميكروبات تلعب دوراً هاماً في جميع المراحل والأطوار التي تمر بها العناصر الحيوية على كوكب الأرض وعلاقة ذلك باقتصاديات الأرض وغياب الميكروبات يعني اختفاء وجود الأحياء الأرقى . لنا أن نتصور مدى الكم الهيب من الجثث والمخلفات بكل أنواعها إذا لم تكن بكتريا التحلل والتفكك موجودة وتقوم بنشاطها التي حددها لها خالق الكون العظيم ... سبحانه يا رب ... الميكروبات ليس جيدة تماماً ولا سيئة على طول الخط ولكنها الاثنان معا . لذلك نبرز باستمرار العديد من التسلؤلات مثل كيف دخلت للميكروبات حياة الجنس البشري ؟ لماذا دخلت ؟ ما هو الدور أو الأدوار المنوطة بها وهل دورها كله مميزات على طول الخط أم هناك عيوب ؟

الميكروبات كدواء : لقد عرف منذ القدم أن أنواع معينة من التربة ذات الرائحة المعينة بسبب وجود الميكروبات تشفي الجلد من بعض الأمراض كما هو الحال في تربة المدينة المنورة . لقد تم تحديد أن هذه التربة تحتوي على نسبة عالية من اطريات البنسيليوم التي تفرز المضادات الحيوية وكذلك الاستربتوميسينات وكذلك بعض الخمائر والمحاليل المتخمرة كالمعجن والبطظة . في الحضارات القديمة استخدم الخبز الملوث بفطر البنسيليوم في علاج بعض الأمراض البكتيرية قبل أن يكتشف العالم Fleming عام ١٩٢٩ المضاد الحيوي ستربتوميسين الذي تفرزه الميكروبات . يوجد ميكروب اللاكتوباسيليس في المهبل حيث يقوم بحمايته من هجوم الميكروبات غير المرغوب فيها ويثبط نمو بعض الميكروبات المرضية مثل خميرة الكانديدا التي تهاجم أغشية المهبل . توجد ميكروبات القولون ومعظمها لاهوائية مثل : E-coli ، اللاكتوباسيليس والكلوستريديا وغيرها في توازن يعتمد على نوع وبتزان الغذاء وإذا حدث خلل في توازن هذه الميكروبات يقوم البعض بإنتاج غاز الأيدروجين بكمية عالية والذي يتحد مع مركبات الأيدروكربونات الناتجة من تخمر الغذاء مثل الميثان والإيثان وغيرها وتكون مركبات المركبتان التي تسبب مع غاز كبريتيد الأيدروجين رائحة كريهة وتجمع غازات أخرى في القولون مثل ثاني أكسيد الكربون والأيدروجين مسببة انتفاخ القولون . لقد وجد أن الميكروبات المفيدة في جسم الإنسان خاصة تلك التي تمده بالفيتامينات والعناصر الأخرى تتأثر بهذا الخلل . هناك بكتريا حامض اللاكتيك وهي مع الخميرة تنشط في الأمعاء الدقيقة وتعيد فوراً القناة الهضمية إلى طبيعتها وحيويتها وخصوصاً بعد تناول المضادات الحيوية . هذه البادئات الحيوية تقوي جهاز المناعة لدى الإنسان والإسراف في تناولها يسبب الأييميا بسبب قيامها بامتصاص والمصاص بعض العناصر المعدنية الهامة .

لقد استخدم من الجسم للثري بفطريات عيش الغراب التي تؤكل مواد كيميائية تفيد في علاج السرطان وزيادة مناعة الجسم وخفض أمراض الشريان التاجي كما تستخدم في

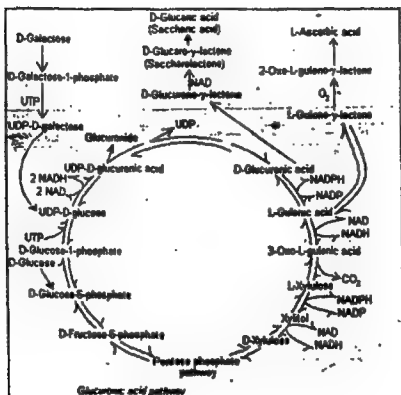
الصين واليابان لعلاج البرد والإنفلونزا وآلام المعدة وضعف الدورة الدموية والإجهاد . كما تساعد على منع غزو الميكروبات وتقلل من أمراض القلب ودهون الدم والكوليسترول . نفس الشيء وجد مع عيش غراب المياتيك الذي يفيد كذلك في علاج مرض السكر والفيروسات . يفيد عيش الغراب الشيتاكي والريشي بوقف النمو السرطاني وينتج مادة مضادة للسرطان لعلاج الصلابة . تم استخلاص المادة التي تقود في علاج السرطان من عيش الغراب الشيتاكي وهي لينتيمان Lentiman .

هناك شاي الكومبوشا Kombucha وهو مشروب غير كحولي ناتج عن تخمر أوراق نبات الشاي الأسود والأخضر والأبيض بطريقة معينة حيث تتعاون بعض سلالات الخميرة والبكتيريا لإنتاج بعض المواد الحيوية الهامة مثل الأحماض العضوية والأمينية والفيتامينات والبروتينات الحرة وله رائحة عصير التفاح وهو منشط حيوي عام و biostimulators . يطلق عليه شاي المحايه أو شاي الخلود Tea of immortality وعرف في اليابان عام ٤٥٠ وأطلق عليه اسم كومبوشا نسبة إلى الطبيب الكوري كومو وقد كان هناك فطر الشلجا الذي ينمو على جذوع أشجار البتولا وكان يصنع منه شاي بواسطة الفلاحين الروس وكان يستخدم محلوله في علاج الأمراض السرطانية وأمراض الجهاز الهضمي وانتشر هذا المحلول من روسيا إلى إيران وبولندا وألمانيا والدنمارك . تضم ميكروبات الكومبوشا مجموعتين مختلفتين في الخواص هما مجموعة الخميرة ومجموعة البكتيريا . من أهم الفئات قوية التخمر ساكاروميسيس وزاجوسا كاروميسيس وهي تخمر جزئي السكروز إلى تحول الأيثانول وثاني أكسيد الكربون أما خميرة بريثانوميسيس تنتج كميات كبيرة من حمض الخليك وحمض البيوتيريك والأحماض العضوية الأخرى . إذا نمت هذه الخميرة في مزارع نقية فإنها تقتل نفسها بسبب إنتاجها كميات كبيرة من الأحماض العضوية لذلك يجب تجديدها .

أثناء عملية تخمير الشاي تتكون عدد من المركبات الحيوية الهامة مثل : ١- حمض الخليك وهو مضاد للسموم ويعمل كمادة حافظة ، ٢- حمض الكربونيك وهو منظم للرقم الهيدروجيني في الدم ، ٣- حمض الجلوكونيك وهو مادة حيوية هامة لإزالة السموم من الجسم ويحفز إنتاج البوليمرات السكرية الغروية التي تساعد على مرونة الجلد وعدم تجعيده كما يسحب المركبات الفينولية من الكبد ويتخلص منها عن طريق الجهاز البولي كما ينتج مركب الجلوكوز أمين الذي يرتبط بالكولاجين والغضاريف ومن ثم يفيد في علاج التهاب المفاصل . يلصق مركب UDP-Glucuronic acid دوراً مهماً في التخلص من سموم الأدوية المتبقية في الجسم وكذلك التي توجد في الخمور والأغذية المصنعة ، ٤- حمض اللاكتيك وهو مادة حافظة ومزيل للسموم وينظم الدورة الدموية والقناة الهضمية ويمنع

الإمساك وينظم درجة حرارة الدم ويمنع حدوث الأمراض السرطانية ، ٥- حمض الأسنيك ويعمل كمضاد حيوي طبيعي ، ٦- حمض الأكساليك وهو مادة حافظة ويشجع إنتاج الطاقة في دحل الخلايا ، ٧- حمض الماليك وهو يزيل السموم من الكبد ، ٨- حمض البيوتريك وهو ينتج بواسطة الخميرة ويحمي الأغشية الخلوية لجسم الإنسان ، ٩- أحماض أمينية عديدة حرة تساعد في علاج الشيوخوخة وتحفز تخليق الهرمونات ، ١٠- حمض الفوليك وهو يعمل مع فيتامين ب١٢ عل خفض الهوموسيتين في الدم مما يفيد القلب كما يعالج مرض الزهايمر ، ١١- فيتامين الثيامين ب١ وهو يمنع التهاب المفاصل ويخلص الجسم من الشوارد الحرة ويضاد الأمراض السرطانية وشيوخوخة الخلايا ، ١٢- فيتامين الريبوفلائين ب٢ وهو ضد الحساسية والتهاب المفاصل ، ١٣- فيتامين للنياسين ب٣ وهو صد التهاب المفاصل وتسايط الشعر والتخلص من الشوارد الحرة وينشط الرغبة الجنسية والطاقة كما أنه مادة مهدئة ومسكنة ، ١٤- فيتامين البيروكسين ب٦ يمنع تصلب الأنسجة ويمنع الروماتيزم والسمنة ، ١٥- فيتامين س هو مضاد للأكسدة . كذلك تحتوي الكومبوشا على عديد من الإنزيمات وبعضها تقوم بتحليل الكافين والثيوفيللين .

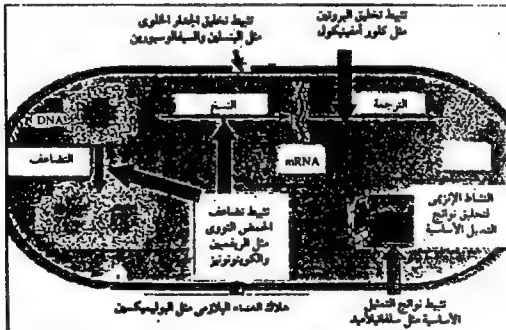
عن فوائد الكومبوشا نقول أنها تستخدم في العلاج الشعبي Folk Remedy للوقاية من الأمراض السرطانية بسبب احتوائها على مضادات الأكسدة من الفينولات الضعيفة كما تحقوي على حمض الجلوكونيك المهم في إزالة السموم من الجسم كما تمنع امتصاص السموم في الجهاز الهضمي وتفيد في علاج مرض الإيدز ومرض الشلل الرعاش والشيوخوخة وانخفاض الطاقة والتهاب المفاصل والربو وحب الشباب وضغط الدم العالي وخفض الكوليسترول والإجهاد الحاد والإحباط والبرد والأنفلونزا والإمساك والإسهال ومرض التقرص وضغط النظام المناعي وأمراض الكلى والحساوي والبروستاتا والصدفية والروماتيزم والتهاب اللوز ومشاكل الجيوب الأنفية وتزيد من محل نمو الشعر وتحوله إلى اللون الرمادي وتزيل التجاعيد والاكزيما وتفيد في التخسيس وعلاج أمراض السكر والمصداع النصفي والتهاب الأعصاب . كل هذه الفوائد مجرد ملاحظات فردية وليس لها أساس علمي بحث ومن ثم يجب عدم الإسراف في تناول هذا الشاي وينصح بعد استخدامها بواسطة السيدات الحوامل أو الرضع لأنها تؤثر على لين الأم بسبب تأثيرها على حموضة الدم ويؤدي الإسراف إلى إضعاف الكلى والمثانة بسبب ثورها الكبير في التخلص من السموم . كذلك يؤدي سوء الإنتاج وعدم وجود الكومبوشا إلى التسمم بالعناصر السامة مثل الرصاص عند تخميرها في أوعية غير مناسبة .



لا يمكن عدم الإشارة إلى دور الميكروبات في إنتاج المضادات الحيوية والتي تنتج من بعض أنواع الفطريات الميكروبية ما ويكون لها تأثير مهلك أو مثبط للميكروبات الأخرى عندما تستخدم بتركيزات منخفضة . تسمى ظاهرة تضاد ميكروب لميكروب آخر في الظروف البيئية العادية "مضاد للحياة antibiosis". لقد تم الكشف عن العديد من المضادات الحيوية ولعبت دوراً هاماً في علاج الأمراض Tetracyclin، Novobiocin

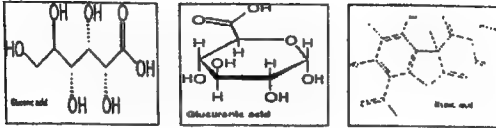
Griseofulvin , Trichothecin , Pyocyanin , Visocin , Polymixins . لقد تم تقسيم المضادات الحيوية على أساس تأثيرها على الميكروب فبعضها مميت للبكتريا Bactericidal والأخرى توقف نمو البكتريا Bacteriostatic وتنقسم على أساس تركيبها الكيميائي أو على طريقة تأثيرها على الميكروب :

١. تثبيط تخليق الجدار الخلوي عن طريق تثبيط تخليق مادة الببتيدوجليكان التي يتكون منها جدر البكتريا مثل : Bacracin , Vancomycin , Cycloserine , Gepholosporins , Penicillins .
٢. مضادات حيوية تسبب هلاك الغشاء الميتوبلازمي وهي تتركب من العديد من الببتيدات مثل Gramicidins , Polymyxins , Polygene وتنتج بواسطة أنواع من بكتريا الباسيليس . البعض يؤثر على نفاذية الخلية .
٣. مضادات حيوية تثبط تخليق الحمض النووي والبروتين مثل الاستربتوميسين والنتراسيكليونات كما في الشكل التالي .
٤. مضادات حيوية تثبط بعض الإنزيمات .
٥. المضادات الحيوية للفطريات مثل Nystatin .
٦. المواد المضادة للفيروسات مثل مركب انترفيرون .



الأدوية التي تقوم بها المضادات الحيوية

فيما يلي تركيب بعض الأحماض العضوية الموجودة في الكومبوشا .



بعض الأحماض العضوية الموجودة في الكومبوشا

السؤال الثالث : ماذا تعني بعلم الأحياء الدقيقة ؟

علم الأحياء الدقيقة يهتم ويتناول الأحياء التي تتألف من خلية واحدة أو عدد قليل من الخلايا وتُرى تحت المجهر . تشمل هذه الأحياء الدقيقة علمي النبات والحيوان ويهتم العلماء بخمسة مجاميع كبيرة من الكائنات الحية هي :

الطحالب : نباتات وحيدة الخلية كذلك التي ترى على أحواض تربية أسماك الزينة وهناك الأعشاب البحرية في البرك والمياه الراكدة وهي متعددة الخلايا . من أمثلة الطحالب وحيدة الخلية *Scenedesmus* , *Chlorella* , *Chlamydomonas* . تحتاج الطحالب الخضراء إلى الضوء كي تنمو وتتكاثر وتحول ثاني أكسيد الكربون إلى سكريات ونشا ولا تستخدم المواد العضوية . الأحياء الدقيقة التي تحتاج المواد العضوية يطلق عليها ذاتية التغذية *autotrophs* أما التي تحتاج إلى الغذاء العضوي يطلق عليها "ذاتية التغذية العضوية" *Heterotrophs* .

البكتيريا : مخلوقات وحيدة الخلية ومن أشهرها الأميبا وهي عضوية التغذية وتعتبر من أعقد أنواع البكتيريا . هناك الباراميسيوم وكذلك الأستاسيا والأبوجلينا وتأثيرها ضئيل على الإنسان .

الفطريات : من أشهرها عيش الغراب والفاريكون وعفن الخبز ونيروسورا والأسبرجلس وهي تشبه النباتات من عدة وجوه فهي تنمو على شكل خيوط وتكون أكلًا

جرثومية بداخلها الجراثيم ولا تحتوي على الكلوروفيل ومن ثم لا تقوم بعملية التمثيل الضوئي وهي عضوية التغذية وتقوم بتفكيك المواد الصلبة مثل الخشب والجلد . هناك بعض الفطريات التي ترتبط مع نوع خاص من الطحالب لتكون كائنات مركبة يطلق عليها الأشينا .

الفيروسات : كائنات أصغر من البكتريا بعشر أو مائة مرة ويبلغ طولها من ٠,٢ - ٠,٠٢ من الميكرون وتسبب مرض شلل الأطفال ونزلات البرد في الإنسان وتسبب أمراض عديدة في الحيوانات . لقد أطلق العلماء الاسم Bacteriophages على الفيروسات التي تلتهم البكتريا . الفيروسات تقع على الفاصل للكائنات الحية فهي لا تنفس ولا تفكك المركبات الكربونية ولا تثبت ثاني أكسيد الكربون وهي لا تموت وعندما تصيب مخلوقا بالعدوى تصنع أيضا (الاستقلاب) حتى يشنى لها خلق فيروسات جديدة . لقد تم تركيز بعض فيروسات النباتات وبلورتها وحفظها سنوات عديدة في المعمل . كان يعتقد أن الفيروسات هي أصغر الكائنات الحية حتى تم الكشف عن عوامل مرضية أصغر من الفيروسات مشابهة لها وتسبب الأمراض والتفشي لدى الإنسان والحيوان كما هو الحال مع الرقائق التي تسبب مرض Scrapie الذي يصيب الأنسجة العصبية للماشية .

البكتريا : البكتريا تسمية جامعة لكافة الجراثيم التقليدية وهي مخلوقات مجهرية صغيرة يبلغ طولها أو قطرها ١ - ٢ ميكرون ولا تملك نواة ويطلق عليها prokaryotes لتفريقها عن ذات النواة eukaryotes وتشمل آلاف الأنواع والسلالات وهي متشابهة لحد بعيد والمعروف منها ثلاثة أشكال رئيسية هي الباسيلي (العصوية) والكوكسي (كروية) والفاييروس على شكل ولو . البكتريا تتكاثر وتتضخم ثم تنقسم والبعض الآخر يعجز عن الانقسام وبعض البكتريا يكون متحرك والآخرى تكون ليواعا تقاوم الحرارة والجفاف . معظم البكتريا تعتبر عضوية للتغذية وبعضها يقوم بالتمثيل الضوئي ومن ثم تنمو بالتغذية الذاتية مثل السيانوبكتريا . بعض البكتريا تشبه الفطريات تماما وتسمى الأكتينومايسيتات وهناك الميكروبلازما التي تأتي في موقع وسط بين البكتريا والفيروس أما أصغر أنواع البكتريا هي الريكستيا وتسبب مرض الخناق . من أكثر أنواع البكتريا شهرة هي البكتريا المولدة لغاز الميثان . تتمتع الميكروبات بقدرة فائقة على الوجود المرتبط مع أحياء أخرى مثل الأشينات التي تمثل الارتباط بين الطحالب والفطريات وهناك البكتريا التي تقوم بتثبيت نيتروجين الهواء الجوي في جذور النباتات . البكتريا يمكن أن تشكل جزءا داخليا من البروتوبلازم لدى البروتوزوا . من أهم الخصائص التي تتمتع بها الميكروبات ذات العلاقة بالجنس البشري مقلتها على التكيف وتستطيع تكوين سلالات مقاومة للمضادات الحيوية وتستمر في التكاثر ويحدث تغير في المظهر الخارجي للبكتريا إذا زرعت في بيئة غير

ملائمة ولكنها تستطيع تكبرها والتكيف معها . قدرة الميكروبات على التكيف يعنى من الناحية العملية أنها موجودة في لوة بيئة من البيئات على الكرة الأرضية إما حية أو ساكنة وقادرة على القيام بكافة الأنشطة الكيميائية الحيوية .

هناك طرق مختلفة لتصنيف الميكروبات والكائنات الدقيقة ولكن يعتبر التصنيف على حسب نوع البيئة التي تزدهر فيها والمهام التي تقوم بها من أهم هذه الطرق . الميكروبات بصفة أساسية مقيمة فالبكتريا والبروتوزوا والطحالب والفيروسات وجميع أنواع الميكروبات وحيدة الخلية تتطلب بيئة مائية تنمو فيها . ليس معنى أنها لا تنمو خارج الماء أنها تموت في الجفاف فهي تكون أبواغ تقاوم الجفاف والتي لا تشكل أبواغ تموت إلا إذا توفر لها كمية ضئيلة من البروتين . يمكن العثور على الميكروبات في ارتفاعات تصل إلى عدة أميال في غلاف الجو الخارجي مثل أبواغ عفن الكلدوسبوريوم والالترناريا وبكتريا الميكروكوكس ويتسامل الكثيرين : هل الميكروبات تتكاثر وهي سباحة في الجو ؟ هذا احتمال غير وارد ولكن يمكن القول أنها تتكاثر على نوات الغبار الرطبة . التجمد يقتل العديد من الميكروبات ولكن يمكن للبروتينات والتربة أن تحميها . من العجيب أن البكتريا والفطريات الحية التي توجد في المناطق دائمة التجمد في القطبين الشمالي والجنوبي تحسني على بكتريا محبة للحرارة (٥٥ - ٧٠°م) بينما أقصى درجة حرارة يستطيع أن يتحملها الإنسان ٤٥ - ٥٠°م . هذا معناه أن الحرارة التي تتكاثر فيها البكتريا نمت المخلوقات العادية لذلك تعتبر الينابيع والأبار الارتوازية والمناطق الجغرافية الحارة هي الموطن الطبيعي للبكتريا . مازال السؤال محيراً وقائماً عن : كيف ولماذا توجد البكتريا في التربة العادية الحرارة وفي المناطق المتجمدة ؟ . إذا تجاوزت درجة الحرارة ٨٠°م تصبح قاتلة لمعظم الميكروبات حتى المحبة للحرارة رغم وجود أنواع تسمى الكلوسترديا مقاومة جداً للحرارة . المياه المالحة تقتل الميكروبات ولذلك تحفظ الأطعمة بطريقة التخليل في وسط ملحي ونفس الأثر يحدث مع المحاليل السكرية . حتى المخلات والمحاليل السكرية عرضة للمعدوى بميكروبات خاصة وفطريات وخمائر تنمو في هذه الأوساط . هناك ميكروبات محبة للبرودة وأخرى محبة للضغط العالي وهذا مازال مثار جدل كبير . على التقريب توجد ميكروبات لا تأبه للفراغ التام تقريباً إذا توفرت لها الرطوبة كما يمكن زراعة معظم أنواع البكتريا اللاهوائية في أوعية مفرغة من الهواء ولا تحتوي سوى القليل من بخار الماء فوق وسط المزرعة السائل . هذه الظاهرة مقبولة في المعمل ولكنها ليست كذلك في المواد الغذائية المعلبة والمفرغة من الهواء . لا تتحمل البكتريا ومعظم أنواع الفيروسات الأحماض حتى الضعيفة مثل حموضة الخل والتي تقوم على أساسها عملية التخليل حتى يتوقف تكاثر بكتريا العفن العادية تماماً . هناك بعض البكتريا تشكل أحماض

تساعد في عملية التخليق . هناك بعض أنواع الخمائر والأعفن تفضل الحموضة الخفيفة . ما بالنا إذا علمنا أن هناك كتلتات عضوية دقيقة لا تتحمل حمض الكبريتيك المركز فقط ولكن تتنجه وهناك البكتريا المؤكسدة للكبريت "ثيوباسيلي" . التي تؤكسد الكبريت أو خامسات البيريت لتشكل ثاني أكسيد الكربون كما تقطل النباتات الخضراء وهي ميكروبات ذاتية التغذية إذا تزوج الطاقة المكتسبة من ضوء الشمس مع عمليات ثاني أكسيد الكربون المشابهة .

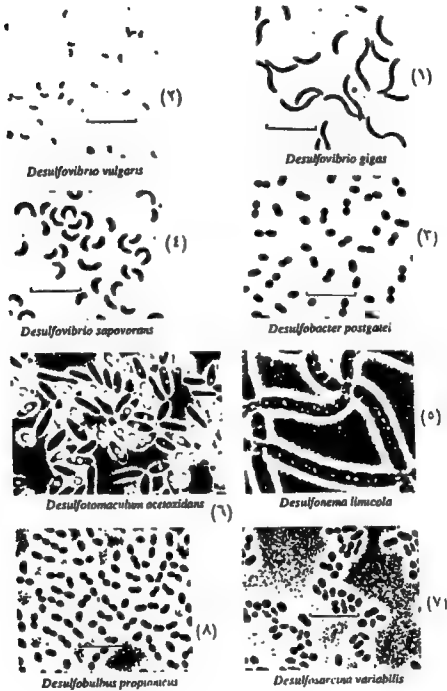
يمكن تصنيف الميكروبات المحبة للحرارة : محبة للحرارة ، محبة للحرارة المعتدلة ، محبة للبرودة . الميكروبات المحبة للملوحة : عادية ومحبة للملوحة . المحبة للضغط : عادية ومحبة للضغط وهكذا مع الجفاف . من أهم التصنيفات تلك التي تعتمد على العادات الغذائية . يمكن للبكتريا أن تقوم بتفاعلات متميزة من أجل التكيف بطريقة التغذية الكيموذائية كما يحدث مع الحالات الآتية :

- أكسدة الأيدروجين إلى ماء بواسطة الهيدروجينوماس .
- أكسدة النشادر إلى نتريت بواسطة بكتريا نيتروباكتري .
- أكسدة شوارد الحديدوز إلى الحديدك بواسطة الثيوباسيلس .
- أكسدة الميثان إلى ماء وثاني أكسيد الكربون بواسطة ميثانومولاس .
- أكسدة الكبريتيد إلى الكبريت بواسطة بكتريا ثيوغلوبوم .

هذه التفاعلات جميعاً تتم في الماء وتقوم البكتريا باستخدام هذه التفاعلات كمصدر بديل للطاقة من ضوء الشمس في عمليات التخليق الأولية للمواد الحيوية . طرق العيش بالتغذية الكيموذائية لا توجد إلا عند البكتريا ويفترض وجود الهواء في كافة العمليات . التفاعلات ذاتية التغذية لا تحتاج إلى الهواء أو الضوء فمثلاً بكتريا ثيوباسيلي تتكاثر على حساب أكسدة الكبريت في الهواء وإذا لم يوجد الهواء فإنها تؤكسد الكبريت أثناء اختزالها لشوارد النترات ويحول الكبريت إلى حمض الكبريتيك والنترات إلى غاز النيتروجين وتزوج العضويات هذا التفاعل المتدخل مع اختزال ثاني أكسيد الكربون . هناك عضويات ميكرووكس تستطيع إنجاز عملية مشابهة باستخدام الأيدروجين في اختزال النترات إلى غاز النيتروجين . يطلق على البكتريا التي تعيش بدون هواء بالميكروبات اللاهوائية وبعضها يحتاج إلى الضوء والتفاعلات الكيميائية في تكاثرها بالتغذية الذاتية . بكتريا الكبريت الملونة مثلاً تؤكسد الكبريتيد إلى الكبريت شريطة أن تزود بالإضاءة . الميكروبات اللاهوائية ذات التمثيل الضوئي تشبه إلى حد ما النباتات الخضراء حيث

تستخدم ثاني أكسيد الكربون وهي تختلف عنها في أنها تحتاج إلى مادة قليلة للتأكسد - الكبريتيد أو مادة عضوية كي تزوجه مع تثبيت ثاني أكسيد الكربون وتختلف عن النباتات الخضراء في أن تمثيلها الضوئي لا يخضع لوجود الأكسجين . من زلوية أخرى يتبين أن النباتات تستطيع استخدام الماء بدلا من الكبريتيد أو المادة العضوية في التمثيل الضوئي حيث تشطر جزيئات الماء إلى الأيدروجين والأكسجين وتستخدم ذرتي الأيدروجين في تثبيت ثاني أكسيد الكربون وتطلق الأكسجين على صورة H_2 . بكتريا السيلو تستطيع أن تنجز عملية مشابهة للتمثيل الضوئي الذي ينتج الأكسجين .

من أهم جوانب الأيض لدى هذه الميكروبات هو القيام بالتنفس ودعم التنفس في نمير لا مثل له عدد الأحياء الأرقى . فقد سبق القول أن البكتريا اللاهوائية تعيش بلا هواء على عكس جميع الأحياء الأخرى . هناك أنسجة نباتية معينة مثل البذور تستطيع التنفس لفترة محدودة دون هواء على غرار بعض الحيوانات البدائية مثل الديدان الأسطوانية وهورفات الحشرات تستطيع تحمل نقص الأكسجين لدرجة كبيرة ولكن الأيض يعتمد على استخدام الأكسجين لأكسدة المواد الغذائية . الفيروسات لا تتأثر بغياب الأكسجين لأنها تتكاثر على أبيض مضيفها . الميكروبات اللاهوائية تنمو وتتكاثر لاهوليا بإحدى طريقتين : إما من تشطر جزيئات الغذاء إلى أجزاء أصغر وبهذا تحصل على الطاقة دون مشاركة الأكسجين وإما باستخدام بديل مؤكسد للأكسجين وتدعى هذه العمليات بالتخمير . هناك صنف آخر من البكتريا اللاهوائية المؤكسدة حيث تعمل بصورة مختلفة تقريبا حيث تستخدم الأيونات مثل الفترات أو الكبريتات أو الكربونات عوضا عن الأكسجين في أكسدة الأغذية العضوية لتصبح مادة مختزلة كما في الثيوباسيلي والميكروكوكس النترينوكاتز من ذوات التغذية الكيموذائية .



بعض البكتيريا المختزلة للكبريتات . ولهذه البكتيريا أهمية اقتصادية كبرى وهي ذات أشكال وأحجام مختلفة معظمها ذات شكل متعرج ، وهناك المستديرة والمستقيمة والليمونية والخطية الغليظة . فالديسولفورماكوليوم الظاهرة في الصورة رقم ٦ تشكل أباوفا . ويظهر قسم فقط من الديسولفانيمات الكبيرة نسبيا في الصورة رقم ٥ . أما الديسولتوفيريوس صورة رقم ١ ، ٢ ، ٣ فهي أو ما تتكاثر في المزراع الغنية، وهي المسئولة عن معظم اختزال الكبريتات في الطبيعة ولكنها ليست الأوفر وجودا .

فيما يلي تصور مبسط عن طرق تبويب الميكروبات حسب معايير خاصة مثل التغذية والتمثيل الغذائي أو الأيض .

طرق تبويب الميكروبات :

كما كان تصنيف الميكروبات بالطريقة الحيوية التقليدية : حسب الجنس ، النوع ، الفوارق إلخ ... كذلك من المفيد تبويبها حسب مميزات خاصة : على سبيل المثال تقسم الميكروبات إلى أحياء ممرضة (تسبب المرض) وأخرى غير ممرضة :

حسب التمثيل الغذائي :

حسب الموطن	حسب للتغذية	حسب التمثيل الغذائي : الأيض
تحبه حارا Thermophiles	Heterotrophs	تنفس الهواء عندها إجباري اختياري التنفس الهوائي لاهوائية
تحبه معتدلا Mesophiles	ليست بحاجة إلى المواد المعضوية في الغذاء	تستطيع أن تنفس الهواء ولكن ليس إجباريا
تحبه باردا Psychrophiles	تحصل على غذاءها من ثاني أكسيد الكربون Autotrophs	
تحبه مالحا Halophiles		
تحبه حامضا Acidophiles	Chems - autotrophs	لا تنفس الهواء
تحبه قلويا Alkalopiles	تستخدم الطاقة الكيميائية في تغذيتها	
تحب الضغط العالي Barophiles		

إن التنوع الكيميائي غير العادي لدى الميكروبات هو الذي جعل من تصنيفاتها المختلفة أهمية كبيرة . لقد سبق الإشارة إلى كيفية استخدام الميكروبات تفاعلات كيميائية مثيرة للدهشة في سبيل النمو والتكاثر وقد ركزنا على التفاعلات التي تتضمن بالدرجة الأولى مواد معدنية أو غير عضوية مثل الكبريت والحديد كما تم الانصراف إلى مواد التغذية الأساسية والمواد التي تزود بالطاقة ولم نذكر بالتفصيل تثبيت النيتروجين .

خلاصة القول أنه لا توجد مادة أو مركب يستعصى على الميكروبات أن تفككه وتحلله وتخلص البيئة منه فالميكروبات تبعا للنوع تستطيع تحلل السيلولوز والألياف في الخشب والكتين في الأصداف والكيراتين في الشعر والمواد المصنعة كالجلد والورق وهناك بكتريا أخرى أو خمائر تمثل الشمع والايديوكربونات الأخرى مثل البترول والكبروسين وشحوم البترول وبعضها يهاجم للفحم والأسفلت ومواد البناء كما يمكن لبعض أنواع البكتريا استخدام الأيدروجين والميثان والهولي ثيلين والنايلون والبولاسترين والبولوريثين وهناك عضويات تهاجم السموم القوية مثل الفينول وتتكاثر فيه وهناك أعفان تتكاثر على السيانيد وتستخدم كمصدر للكربون وكمثال مبيد الفلوروسيتاميد الذي حدثت فيه كارثة موت الحيوانات عام ١٩٦٣ في مقاطعة كينت وتم الحصول على ميكروبات من القربة قادرة على تكسير هذا السم الخطير . لقد اكتشف أن بعض الميكروبات علاها مقدرة على تعمل المواد السامة بتركيزات خفيفة . على الجانب الأخرى توجد بعض المواد البلاستيكية والمنظفات إضافة إلى الكربون النقي على صورة الجرافيت أو الماس منيعة ضد الميكروبات . الميكروبات قادرة على تآكل وتحلل الحديد والفولاذ والأسمنت المسلح والمخاراة والزجاج والمطاط .

بعض أنواع البكتريا قادرة على اكتساب صفة المقاومة ضد المواد السامة كما هو الحال مع البكتريا المقاومة للبنسلين بسبب احتوائها على إنزيم البنسليناز وفي الإنسان يمكن الحصول على ميكروبات مهيأة لمقاومة عقاقير الملغوناميد ومخيمات الفلادين ومختلف المضادات الحيوية وهناك سلالة من العفن تتكاثر في محلول كبريتات النحاس في ٢% من حمض الكبريتيك مع قليل من السكر . لقد طور العفن آلية يبقى بها على مادة النحاس خارج جدران خلية . تجدر الإشارة إلى أن الأنشطة الكيميائية متشابهة من حيث الجوهر لدى الكائنات الحية على كوكب الأرض ماعدا الفيروسات . الميكروبات تتميز بأنها تستطيع أن تستفيد من أساليب غير عادية للحصول على الطاقة لتقوم بعملية الأيض التقليدية ويمكنها أن تتكيف لإجاء هذه العملية في ظروف يمكن أن تكون قاتلة للعضويات الأرقى . لذلك توجد الميكروبات في كل مكان على كوكب الأرض وفي أماكن لا يمكن للإنسان تصورها أو تحملها ومن ثم فهي تؤثر على التوازن الطبيعي والوجود الإنساني والاقتصاد وتسمى صور الحياة . لذلك أطلق على هذا الفرع من المعرفة : علم الأحياء الدقيقة للتطبيقي والصناعي والاقتصادي والتقضيوي .

السؤال الرابع : ما هي العلاقة بين الإنسان والميكروبات والتبقيات ؟

نحاول الإجابة عن هذا التساؤل كما ورد في كتاب "الميكروبات والنباتات" للأستاذ الدكتور العالم / حسين محمد العروسي كما ورد في إصدار سلسلة العلوم والتكنولوجيا للجميع والمصادر عن مكتبة المعرفة ، الحديثة بالإسكندرية . منذ بدأ الخليقة على كوكب الأرض يوجد صراع مستمر بين الميكروبات والنباتات وقد قام الإنسان بعد أن تعلم القراءة والكتابة بتسجيل مشاهداته عن ضعف ومرض النباتات التي كان يزرعها وكانت التعليقات التي يشرحها يغلب عليها الغموض والخرافات حيث لم يكن هناك وجود لعلوم أمراض النباتات والحشرات وغيرها . واتجهت عقائد الرومان لنفس اتجاهات الإغريق حيث اتفقوا أنفسهم بأن ظهور مرض الصدا في نباتات القمح إلى غضب إلهي الصدا بويجوس وروبجيوس إسم القترفه غلام في الثمانية عشر من عمره عندما أشعل النار في ثعلب خطف دجاجة من لبيه . هناك أمثلة عديدة في كتب أبيات لبني إسرائيل عما حدث لمحاصيلهم من أضرار عقابا لهم على سوء أعمالهم وعدم إبطاعتهم وعدم إبطاعتهم لأوامر الرب ونواهيه. جاء في كتاب التثنية منذ أن لا يعمل بوصايا الرب يضربك الرب بالسل والحمى والبرداء والالتهابات والجفاف واللعن والذبول فتعبك حتى تفنيك .

في الأربعة قرون الأخيرة تقدمت العلوم كثيرا في الكشف عن الكثير من أسرار الحياة ومنها معرفة حقيقة الصراع بين النباتات والميكروبات والعكاس ذلك على رفاهية الإنسان . في هذا السياق أمكن تقسيم تاريخ الإنسان الفكري العلمي إلى ثلاثة مراحل على النحو التالي :

- المرحلة الأولى : مرحلة الاعتقادات الخرافية خلال الفترة ١٦٦٥ - ١٦٨٣م حيث لم يكن للميكروبات وجود في نظر الإنسان .
- المرحلة الثانية : مرحلة التوالد الذاتي للميكروبات autogenesis في الفترة من ١٦٨٣ - ١٨٦٠م حيث عرفت الميكروبات واعتقد أنها تنشأ من الجو تحت ظروف خاصة . قام العالم صناع العدسات الهولندي بتسجيل مشاهداته وقام برسم ووصف مجموعة من الميكروبات التي توجد في فمه رغم غايته الشديدة بالنظافة وقال أن مجموع هذه الميكروبات في فمه تزيد عن مجموع سكان هولندا .
- المرحلة الثالثة : وهي المرحلة الحديثة التي تبدأ من عام ١٨٦١ عندما اكتشف لدوي بفسير الدور الذي تلعبه الميكروبات في حدوث الأمراض الضارة للكائنات الحية وأن الميكروبات لا تولد ذاتيا بل تتكاثر ذاتيا وتتم وتحدث عدوى.

تتكاثر الميكروبات مما يؤدي لزيادة أعدادها وتهاجر أو تنتقل من مكان لآخر بحثاً عن أفضل الظروف لمعيشتها وتكاثرها والقليل منها يستقر على العائل المناسب وقد تنهي حياته قبل وصوله إلى عائلة أو قد يصل في حالة من الضعف فلا يستطيع مهاجمة النبات ولا الحصول على الغذاء . الميكروبات التي تصل للعائل المناسب لا تهاجمه في الحال ومباشرة بل بتوقيت من صنع الطبيعة يرتبط بحالة النبات وحيويته وحرارة ورطوبة الجو وضوء النهار أو ظلمة الليل وعندئذ تبدأ المعركة مع النباتات . مهاجمة الميكروبات للنباتات ليست تحصيل حاصل أو مجرد المشاكسة أو القتال من أجل الحياة فالنباتات تريد العيش والكائنات الدقيقة أو الميكروبات كذلك بل هناك الكثير من الميكروبات لا تستطيع العيش بعيداً عن النباتات أو بدونها فهي مصدر السكن والغذاء والنمو والتكاثر فالميكروب المهاجم طفيلي يختصب غذاءه من النبات اغتصاباً والنبات بدوره لا يستسلم بل يدافع ويقاوم الغزو . بعض الميكروبات تحصل على الغذاء من الجذور والبعض الآخر من السفن والأوراق والأخرى تهاجم الأزهار والثمار وهناك ميكروبات تنمو في لنسجة النبات وقد تصل إلى الأوعية الغذائية حيث الغذاء وفير ومتجدد . إذا كانت الظروف ملائمة بعد وصول الميكروب للعائل تبدأ في الهجوم وإذا كانت غير مواتية تظل الميكروبات متحفزة وعندما تحين الفرصة المناسبة تبدأ الهجوم ومن ثم يكون عليها أن تفتقر الجدر الخارجية

دخول الميكروبات إلى داخل النبات خلال فتحاته الطبيعية أصعب كثيراً من دخولها إلى داخل حيوان خلال فتحاته . معظم الميكروبات يمكنها الدخول إلى النبات خلال فتحات النفور كما هو الحال مع الميكروب البكتيري المسبب لمرض تفرج الموالح . لكل ميكروب طفيلي ظروف بيئية يفضلها لبدء هجومه على النبات فميكروب يتوفثورا انفساتاز المسبب لمرض اللفحة المتأخرة في البطاطس يفضل الجو العائل للبرودة المشبع بالرطوبة . الميكروبات التي تثقب جدران النبات لتحقيق الغزو تحتاج إلى إمكانيات خاصة الجهد الميكانيكي الذي يتطلب من الميكروب الفطري أن يثبت نفسه بقوة على سطح النبات عن طريق عضو الالتصاق ثم يرسل أنبوبة العدوى الدقيقة لتثقب الجدار وفي الغالب يستعين بإنزيمات خاصة لإذابة موضع الثقب كما في الميكروب الفطري الذي يسبب التبقع البني في الفول البلدي . الميكروب المسبب لمرض التغم السائب في القمح يسلك عند دخوله النبات مسلك حبة اللقاح . الكثير من الميكروبات لا يستطيع المرور خلال فتحات النبات الطبيعية كما يمكنه ثقب جدر النبات الخارجية ولكنها تبحث عن جرح نمر من خلاله كما في الفطر إبتوثيا مسبب مأساة لبو فروة . كذلك تختلف الميكروبات في الأعداد التي تمكنها من أن تبدأ الهجوم الناجح فقد يكفي ميكروب واحد لإحداث العدوى وظهور المرض كما في فطريات البياض الدقيقي والبعض الآخر يتطلب أعداد كبيرة وقد يساعد هذا العدد

الضخم في الضغط على جدران الخلية مما يؤدي إلى انهياره وانتقال الميكروب سريعاً إلى الخلية وإعادة الهجوم الجماعي كما في فطر الريزوكونيا على جدران درنات البطاطس .

الميكروبات عندما تواجه النباتات لا تهدف إلى إضعافه ولقضاء عليه بل تستهدف المعيشة والحصول على الغذاء والتزاوج والتكاثر لأن في بقاء النباتات استمرار لحياة ونشاط الميكروبات . تختلف الميكروبات في وسائل تعيشها مع النباتات العائلة لها فبعضها يقضي على النباتات سريعاً والبعض الآخر يكون هجوم بصلي حيث تترك النباتات فرصة لتعويض التآلف وهذه يطلق عليها الميكروبات المتوازنة . هناك الميكروبات المخربة التي تحيي حياتين الأولى حياة حرب مع النباتات وحياة سلام بعد عودة عن النباتات الحية حيث تعتمد على المواد العضوية المتحللة لغذائها وقد تأخذها من النبات العائل بعد موته أو من كائنات أخرى متحللة . ميكروبات هذا النوع لا تختص بنبات من نوع معين بل تصيب أنواعاً مختلفة من النباتات وهي في طفولها تفرز إنزيمات تنتشر في أنسجة النبات متقدمة النمو الميكروبي فتضعف من أنسجته وقد تحللها ويطلق عليها بالميكروبات المخربة . وجود الطفيل وتكاثره السريع في أنسجة العائل يدفع النبات للتعليم بالهرزات دفاعية تسبب هلاك العائل نفسه مما يؤدي إلى تكوين حولجز في صورة نموات خلوية بالونية عديدة تدخل القنوات الغذائية الناقلة للماء والغذاء من الأرض تعرف بالتيولوزات وبذلك ينقطع وصول الماء والغذاء إلى أجزاء النبات العليا مما يؤدي إلى موت النبات قبل تمام تطفل الميكروبات عليها .



بصل : قطاع طولي

بمب : قطاع عرضي

تكوين تيولوزات داخل وعاء خشبي

من أمثلة الطفيليات المخربة تلك المسببة لأعفان الثمار والخضراوات أثناء تخزينها وتسويقها كما في الميكروب البكتيري إروينيا كلار ترغورا الذي يسبب العفن الطري فتصبح الأنسجة النباتية طرية لزجة وغالبا ما تظهر رائحة كريهة خاصة في الكرنب والقرنبيط واللفت مما يجذب بعض أنواع الذباب .

رابعاً : نظرة شاملة عن المعالجة الحيوية (مأخوذة من شبكة المعلومات الدولية) :

D. Dalee, Department of Biology, Faculty of Science & Technology, Yala Rajabhat University.

١. المخلفات أو النفايات العضوية الضارة :

(منتجات البترول - المبيدات الفطرية - المبيدات الحشرية - مبيدات الحشائش) .

٢. للملوثات الأكثر شيوعاً :

- الأيدروكربونات التجارية : جازولين ، زيت الديزل ووقود الطائرات ، النافثا (مادة خام تستخدم في الصناعة) ، زيت التسخين .
- للكيميائيات التي تشمل مركبات BTEX : البنزين ، تولوين ، إثايلين ، زيولين .
- المركبات العضوية الهالوجينية (المذيبات) : تتراي كلورواثيلين ، تتراي كلوروايثان ... الخ .
- الأيدروكربونات الثقيلة : الزيت الخام (خط الأنابيب) ، المستودعات والانسكاب (الوقود الثقيل من مصانع الكهرباء - القطران - الكريوزوت المستخدم في معالجة الخشب) .
- العناصر الثقيلة .
- المتفجرات .

٣. المعالجة الحيوية Bioremediation :

- المعالجة الحيوية يعني استخدام الكائنات الحية الدقيقة لهدم الملوثات البيئية في الأرض والمياه الجوفية إلى مواد أقل أو عديمة السمية .
- هذه الكائنات الدقيقة قد تكون متوطنة indigenous أو مخالطة تجارية من البكتريا (حقبة البق bag of bugs) أو قد تكون مهندسة وراثياً .

- البكتريا تتغذى على العوالم العضوية وتأخذ منها الغذاء للنمو والتكاثر . هذا اعمل
مأروف من الجميع حيث تهدم وتحلل الحيوانات الميتة والمادة النباتية الخسراء .
- محطات معالجة المياه العادمة من البلديات تستخدم هذه التكنولوجيا لهم الملوثات.
المعالجة الحيوية تستخدم نفس الاساسيات في مواضع مختلفة .

- مع تقدم الوقت تقوم الطبيعة الأم mother nature بمعالجة وإشفاء نفسها إضافة
كميات كبيرة من بعض الإنزيمات والبكتريا تسرع من عمليات الهدم . استخدام
المعالجة الحيوية يسرع من عملية الهدم عن طريق زيادة التمثيل والنمو البكتيري.

4. استخدام المعالجة الحيوية : يمكن استخدام المعالجة الحيوية لتحلل أو هدم :
النسكابات الزيت الخام ، مخلفات البلديات والقمامة ، المذيبات الكلورينية وغير الكلورينية
في المناطق الصناعية ، منتجات الفحم مثل الفينولات والسيانيد ، مركبات BTEX ،
الكيميائيات الزراعية والمبيدات في المياه الجوفية والأنهار ، التلوث بالجازولين وزيت
الوقود ، ملوثات الكريوزوت (المواد الحافظة للأخشاب) ، الأثيلين جايكول (مضاد التجمد)
والميثانول والميثيل أثيل كيتون (MEK) والاثينات .

5. أسباب اللجوء للمعالجة الحيوية : المعالجة الحيوية ذات تكلفة معقولة بسبب :

- يمكن معالجة التلوث أو الاتساخ في نفس المكان وتقليل حدوث خلل في الموقع .
- العمليات الميكروبية الطبيعية يمكن أن تستخدم في بعض المواقع .

6. الكيمياء التي يصعب هدمها أو تحللها :

- تراكيلورواثيلين (TCE) التي تضر وتلوث إمدادات المياه .
- بيركلورواثيلين (PCE) وهو مذيب للتنظيف الجاف .
- بي سي ب والديوكسينات .
- مركبات الزرنيخ والكروميوم والسلينيوم (يمكن تثبيتها بواسطة البكتريا في
المعمل) .

- ددت .

7. الفاعلية : المعالجة الحيوية ليست ذات فاعلية شديدة في المواقع التي فيها
تركيزات عالية من المواد التالية السامة للكانات الدقيقة :

- المعادن : الصلابة / التثبيت هي العملية العادية للمعالجة .

- المواد العضوية عالية المحتوى من الكلورين .
- الأملاح غير العضوية .
- ٨. التخلص من العناصر الثقيلة : العناصر الثقيلة غير قابلة للانهيار الحيوي ولكن البكتريا يمكن أن تستخدم لتركيزها في صورة أكثر سهولة للتخلص :
- النيورانيم : البكتريا الآكلة للحديد يمكن أن تزيد مستويات منخفضة من العوالم أو النفايات النشطة إشعاعياً من الماء .
- الزئبق : هناك تجارب جارية باستخدام البكتريا .
- ٩. أنواع الكائنات الدقيقة : توجد أعداد كبيرة من الكائنات الدقيقة تستطيع استخدام العديد من الكيميكالات السامة كمصدر للغذاء والطاقة مثل : (البكتريا - الخميرة - الفطريات) .
- ١٠. الخصائص النافعة : الخصائص النافعة للبكتريا في عملية المعالجة الحيوية يجب أن تتضمن النواحي التالية :
- استهلاك النفايات العضوية .
- النمو والتكاثر السريع في البيئة المختارة .
- هضم النفايات بسرعة وبشكل كامل .
- العمل بدون إنتاج راحة أو مركبات سامة .
- غير ممرضة (لا تسبب لآفة أمراض في الأميين والحيوانات) .
- ١١. أقسام المعالجة الحيوية :
- هوائية (مع الأكسجين) : الكائنات الدقيقة تستخدم أكسجين الهواء الجوي المتاح كسبب لظيوتها . المصادر الغذائية تتحول إلى طاقة عن طريق نقل الإلكترونات إلى الأكسجين وهو مستقبل للإلكترونات .
- لاهوائية (بدون أكسجين) : الكائنات الدقيقة تكسر المركبات الكيميائية لتحرير وانفراد الطاقة المطلوبة لتأدية الوظائف المنوطة بها . كما هو الحال مع مستقبلات الإلكترونات فإنها تستخدم : (النترات - الكبريتات - ثاني أكسيد الكربون - معادن الحديدوز "حديد") .

١٢. كيف تحصل المعالجة الحيوية : الحديد من الكائنات الدقيقة التي توجد طبيعياً تستطيع هضم المواد العضوية مثل الوقود والمخدرات وتحولها إلى :

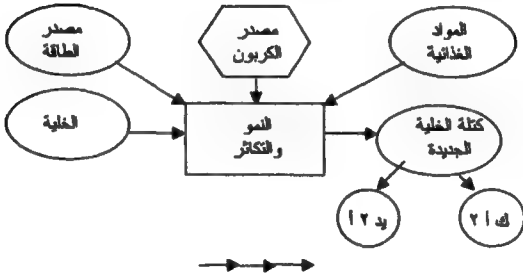
- ثاني أكسيد الكربون .

- ماء .

- مركبات عضوية أصغر وأقل سمية .

١٣. تقسيم البكتيريا : البكتيريا تقسم على أساس المصادر الخارجية للطاقة والكربون (سبق الإشارة إلى هذا التقسيم) .

١٤. عملية التمثيل الأيضية للبكتيريا :



تخلف بواسطة الإنزيمات

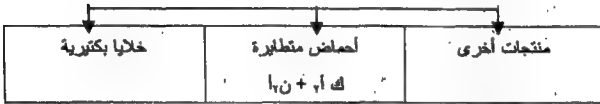
١٥. رسم توضيحي للاهتزاز الحيوي :

الميكروب	ك C_2H_4 + ن N_2	ك C_2H_4 + ن N_2
الزيت	ك C_2H_4 + ن N_2	ك C_2H_4 + ن N_2
كائنات دقيقة تأكل الزيت والمولوثات العضوية الأخرى	كائنات دقيقة لتضم الزيت وتحوله إلى ثاني أكسيد الكربون (ك C_2H_4) وماء (ن N_2)	كائنات دقيقة تحرر ثاني أكسيد الكربون والماء

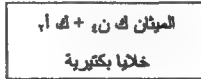
١٦. الهضم اللاهوائي للنفايات والمخلفات العضوية :

المواد العضوية الذاتية

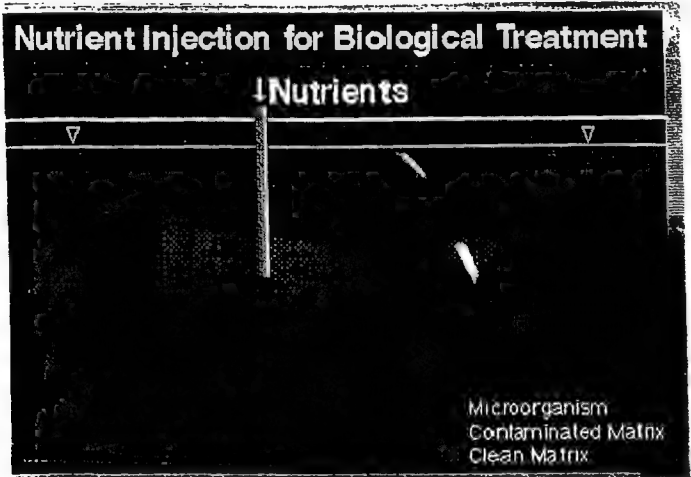
بكتريا مكونة للأحماض



بكتريا منتجة للميثان



١٧. حقن المواد المغذية مع المعالجة الحيوية :



١٨. الموائمة optimization : لموائمة وإسراع المعالجة الحيوية للملوثات التي

توجد في الماء والتربة تخطط الميكروبات المتحررة والمنكيفة اختصارياً مع :

- الغذاء : النفايات العضوية المحتوية على الماء (محتوى الرطوبة يتراوح من ٣٠ - ٨٠%) . المواد الغذائية المضافة تحتوي على نيتروجين وفوسفور وكبريت .
- الأكسجين إذا كان مطلوباً (الأنواع الهوائية) : ٣ - ٥ رطل أكسجين لكل رطل من الأندروكربون المطلوب تحويله .
- درجة حموضة متوسطة : بين ٦ - ٩ بحيث لا تكون شديدة الحموضة ولا شديدة القلوية .

- درجة حرارة متوسطة من -٥٠° إلى ١٠٠° فهرنهايت .
 - الإنزيمات والمواد المحفزة الكيميائية لتكسير النفايات إلى قطع صغيرة .
 - المواد النشطة سطحياً (المواد المنظفة كمثل) .
١٩. تأثير درجة الحموضة على نمو الكائنات الدقيقة الخاصة :
- الجدول التالي يوضح درجة الحموضة المناسبة للنمو العديد من أنواع الكائنات الدقيقة :

Microorganism	Optimum pH
BACTERIA :	
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	6.6 – 7.0
<i>Bacillus alcalophilus</i>	10.6
<i>Nitrosomas spp.</i>	8.0 – 8.8
<i>Thiobacillus thiooxidans</i>	2.0 – 3.5
ALGAE :	
<i>Cynidium caldarium</i>	2.0
FUNGI :	
<i>Physarum polycephalum</i>	5.0

٢٠. بعض الميكروبات التي تستخدم في المعالجة الحيوية :

Microorganism	Characteristics	Significance
Yeast	aerobic/ micro-aerophilic	Degrades complex compounds
Cyanobacteria	aerobic/ micro-aerophilic anaerobic	Self-sustaining, light is primary energy source
Oligotrophs	Aerobic	Removes <i>TRACE</i> concentrations of organic substance

٢١. أمثلة عن الميكروبات المستخدمة لهذه كيميائيات خضراء :

Compound Name	Microorganisms	Conditions
Aliphatics (non-halogenated) Ex. Acrylonitrile	Mixed culture and activated sludge	Aerobic
Aliphatics (halogenated) Ex. Trichloroethane	Marine bacteria, sewage sludge, soil bacteria, methanogens	Aerobic + Anaerobic
Aromatic compounds Ex. BTEX, creosol, phenol	Pseudomonas spp., Bacillus spp., Rhodococcus spp., Mycobacterium spp.	Aerobic + Anaerobic

٢٢. أنواع البكتيريا التكليدية المستخدمة في المعالجة الحيوية (مرتبة تنازلياً تبعاً

للحيثية) :

- Pseudomonas
- Arthobacter
- Alcaligenes
- Corynebacterium
- Flavobacterium
- Achrombacter
- Acinetobacter
- Micrococcus
- Nocardia
- Mycobacterium

٢٣. اختيار المعايير التكنولوجية للمعالجة الحيوية : تكنولوجيا المعالجة الحيوية لأي موقع تتحدد بواسطة :

- الكثافات الدقيقة الموجودة .
- ظروف الموقع .
- كمية وسمية الملوثات .

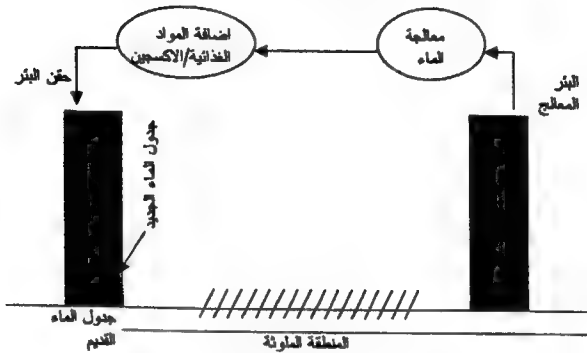
٢٤. قيم الأكسجين المطلوب demand values : قيم الأكسجين المطلوبة تستخدم لقياس عمليات المعالجة الحيوية :

- الأكسجين الحيوي المطلوب biological oxygen demand وتختصر (BOD) تقبس كمية الأكسجين الضروري للميكروبات لإزالة والتخلص من النفايات الموجودة في الماء العادم في خمسة أيام على درجة ٢٠°م .
- الأكسجين الكيميائي المطلوب chemical oxygen demand (COD) تقبس قدرة الكيمائيات على أكسدة الكيمائيات السامة في ٣ ساعات .
- الاختلاف بين الاثنين تحدد كفاءة العملية الحيوية .

٢٥. مراتب المعالجة الحيوية categories of bioremediation : معاملة العلاج الحيوي وتطبيقاتها تقع في مرتبتان :

- في نفس الموضع in situ : تعامل التربة أو الماء الجوفي في نفس المكان الذي توجد فيه . هذه هي الطريقة أكثر ملائمة من حيث التكاليف ولكنها قد تكن بطيئة ويصعب إدارتها .
- خارج الموضع : تتطلب حفر الأرض أو ضخ الماء الأرضي قبل المعاملة .

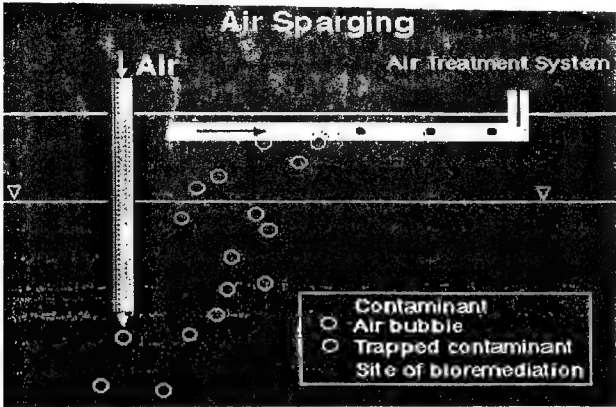
٢٦. نظام المعالجة الحيوية التقليدية في موضع التلوث :



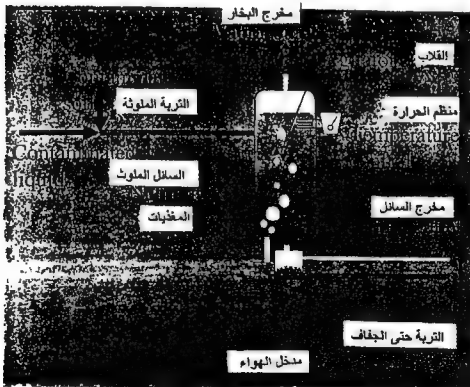
٢٧. أمثلة عن المعالجة الحيوية في داخل المواقع :

- التهوية الحيوية Bio-venting : يتم ضخ الهواء والمواد المغذية في التربة عن طريق حقن الآبار حتى تتدفق الملوثات .
- ضخ الهواء Air sparging : يتم ضخ الهواء أو الأكسجين في الماء الأرضي حتى تتدفق الملوثات . الهواء يزيد من تركيز الأكسجين ويحفز الانهيار الحيوي.
- حقن فوق لكسيد الإندروجين : تقوم الرشاشات أو نظام الأنابيب بتوصيل المركب الكيميائي إلى التربة .
- استخلاص الآبار Extraction Wells : يزال الماء تحت الأرضي إلى نظام معالجة الماء فوق الأرض حيث يتم إضافة المواد المغذية والأكسجين . حقن الآبار بعيد الماء المعين إلى تحت السطح حيث تقوم الكائنات الدقيقة بهضم الملوثات .

٢٨. ضخ الهواء :



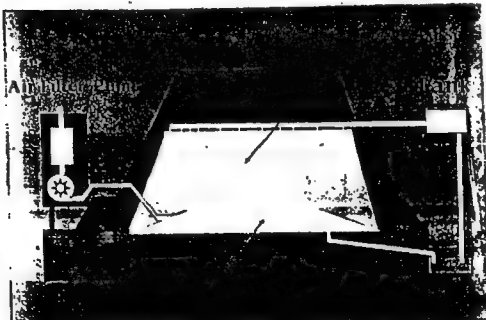
٢٩. المفاعل الحيوي Bioreactor :



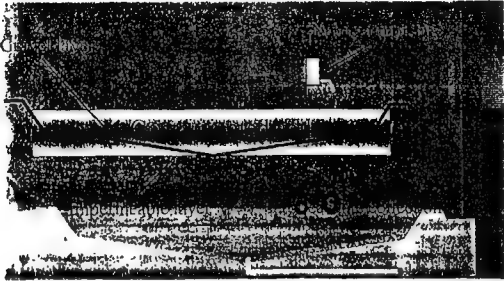
٣٠. أمثلة عن المعالجة الحيوية خارج الموقع *ex situ* :

- مرحلة العجينة *Slurry phase* : التتد الكبير أو المفاعل الحيوي تحتوي على التربة والماء والمواد المغذية المضافة أو الأكسجين للحفاظ على الكائنات الدقيقة في البيئة الملائمة لهم وتجهيز الملوثات .
- المرحلة الصلبة *Solid phase* : تبقى التربة على الموقع ولكنها توضع أعلى مناطق المعالجة الأرضية حيث تضاف الرطوبة والحرارة والمواد الغذائية والأكسجين .
- المعالجة الزراعية للأرض *Land farming* : يتم حفر التربة الملوثة وتنتشر على سبادة *pad* ويتم التحكم في الرطوبة والمواد المغذية . هذه هي الطريقة الأكثر شيوعاً في المعالجة الحيوية .
- الركامات الحيوية للتربة *Soil biopile* : يتم عمل ركام من التربة الملوثة في أكوام كبيرة ويتم سحب الهواء منها بواسطة مضخات الشفط .
- عمل الكمبوست *Compositing* : يتم خلط المخلفات القابلة للانهيار الحيوي مع وسط انتفاخ مثل القش أو كيزان الذرة والتي تشمل إدخال الماء والمواد المغذية .
الأنواع الثلاثة من عملية عمل الكمبوست هي :
• الركامات الساكنة غير المتحركة *Static pile* .
• التقلب الميكانيكي في الأوعية *Mechanically agitated in-vessel* .
• عمل الكمبوست مع ركام الذرة *Window composting* .

٣١. المعالجة الزراعية للأرض *Land farming* :



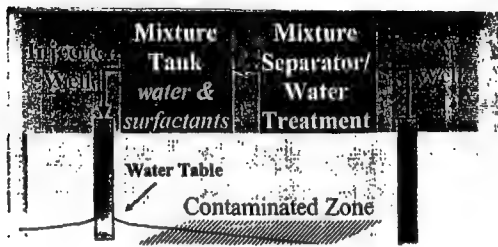
٣٢. عمل الركاملات الحيوية Bio piles :



٣٣. عمليات معالجة التربة Soil treatment processes :

- المعالجة الحيوية Bioremediation : يمكن أن تعمل وحدها أو مع التكنولوجيات الأخرى التي وصفت قبلاً .
- استخلاص بخار التربة Soil vapor extraction أو (SVE) : يستخدم التفريغ لشبكة من الأنابيب أو الأبار . يفضل استخدام هذه الطريقة مع المعالجة الحيوية في نفس مكان التلوث . هذه هي المعالجة العادية للمركبات العضوية المتطايرة .
- معاملات التحرير الحرارية Thermal treatment desorption : يتم تسخين التربة حتى يتطاير الماء والملوثات العضوية .
- غسل التربة Soil washing : تتكون من غسل التربة في نفس المكان أو بعيداً عن موضع التلوث وهي تشبه غسل ملعقة بها آثار شحم بالماء فقط ويمكن استخدام المواد ذات النشاط السطحي ومن ثم يمكن رش المستحلب المتكون فوق التربة حيث تقوم البكتيريا بهضمه .

٣٤. غسل التربة Soil washing :



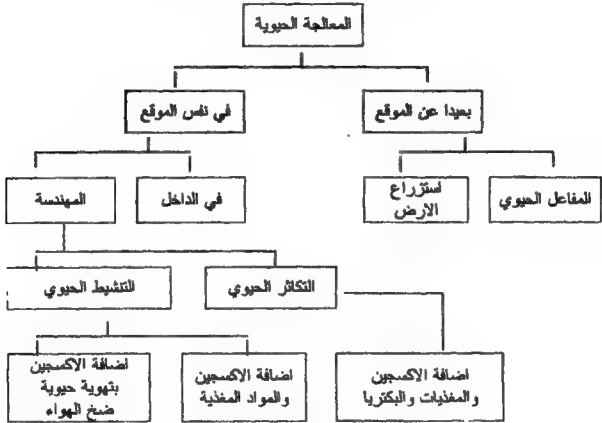
٣٥. عملية معالجة الماء الأرضي Ground water treatment processes :

عمليات معالجة الماء الأرضي تتضمن في العادة ضخ الماء إلى السطح حيث تعامل . لقد تم تطوير تكنولوجيات لتحسين الضخ والمعالجة تتضمن فيما يلي :

- الترشيح الحيوي biofiltration .
- التحفيز الحراري Thermal enhancecants .
- المواد ذات النشاط السطحي / المذيبات المرافقة Surfactants / co-solvents .
- التجزئ المائي الميكانيكي Hydro - pneumatic fracturing .
- الحركيات الكهربائية Electrokinetics .
- جذر المعاملة المنفذة لتغيير الظروف الكيميائية .

٣٦. رسم توضيحي للمعالجة الحيوية :

Diagram of Bioremediation



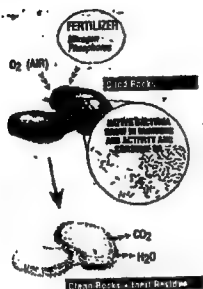
٣٧. وقت المعالجة الحيوية :

- وقت المعاملة الحيوية في نفس الوقت يعتمد على شدة وعمق وتركيز التلوث .
يختلف الوقت من ١-٦ سنوات .
- المعالجة الحيوية خارج أو بعيداً عن الموقع تجرى مع الملوثات سهلة الانهيار الحيوي أو عندما تجرى المعالجة في المفاعلات الحيوية وهي تجرى في فترة من ١-٧ شهور .
- استخلاص بخار الماء للموقع التلويدي يستغرق ٦ شهور وحتى ٣ سنوات .

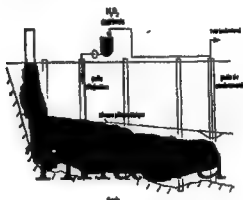
٣٨. المواضيع الملوثة :

- الانتشار العرضي .
- محطات الخدمة .
- قواعد محطات ضخ الهواء .
- فترات التخزين وخطوط الأنابيب .
- مصانع الكيماويات والمواقع الصناعية الأخرى .

Bioremediation



Bioremediation in situ

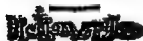


Bioremediation

Biology

"Remediate" = To solve a problem

Bio-Remediate = to use biological organisms to solve an environmental problem



Bioremediation

The collective range of clean up methods by using natural microorganism (such as bacteria, plant, Fungi, etc.) to degrade hazardous organic contaminants or convert hazardous inorganic contaminants to environmentally less toxic or nontoxic compounds of safe levels in soils, subsurface materials, water, sludges, and residues.

الباب الثاني

الميكروبيولوجي والانهيار الحيوي

١. مقدمة :

هذا الموضوع مأخوذ من مقالة بعنوان "Microbiology and Biodegradation" للعلماء الكبار Katherine H. Baker أستاذة الميكروبيولوجيا البيئية في Inc Harrisburg, Pa والباحث Diana S. Herson جامعة ديلاوير ونيويورك - ديولور . تعتمد المعالجة الحيوية على أنشطة الكائنات الدقيقة وسوف نتناول في هذا المقام سرد مختصر عن الأنشطة الميكروبية من النواحي الفسيولوجية والتمثيل والوراثة والايكولوجي لأنها جميعا ترتبط بالمعالجة الحيوية . بسبب أن غالبية نظم المعالجة الحيوية الجارية حاليا تتضمن استخدام البكتريا فإنا سوف نركز على هذه المجموعة من الكائنات الدقيقة .

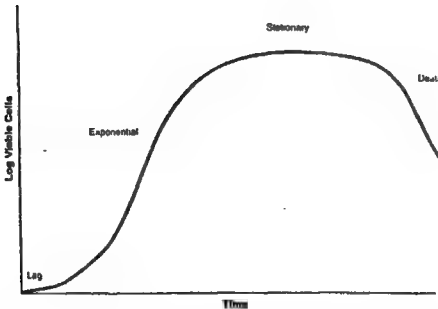
التهيار المواد العضوية في البيئات الطبيعية يعال أولا بواسطة مجموعتان من الكائنات الدقيقة هما البكتريا والفطريات . البكتريا تمثل مجموعة واسعة الانتشار من الكائنات بدائية النواة prokaryotic مع توزيع كلي الوجود خلال المحيط الحيوي . توجد البكتريا في جميع البيئات التي تحتوي على الكائنات الحية . هذا لا يعني أن جميع سلالات البكتريا توجد في جميع البيئات . البكتريا كائنات صغيرة (تتراوح من ١-١٠ ميكرون) كما أنها تتميز بالبساطة من حيث الشكل الظاهري أو المورفولوجية وهي تفقر لوجود الغشاء الداخلي الذي يغلف العضيات كما في الكائنات سوية النواة eukaryotic التقليدية مثل الفطريات والبروتوزوا والطحالب والنباتات والحيوانات . من الناحية البيوكيميائية تتميز البكتريا بتنوع مذهل من عمليات التمثيل .

البكتريا تنعم بخصائص متعددة بما يسمح لها وكونها مجموعة ناجمة من الكائنات الحية . هذه الخصائص تتضمن النمو السريع والتمثيل والمرونة الوراثية والقدرة على التكيف السريع مع مختلف النظم البيئية كما أنها من العوامل التي جعلت من الكائنات الدقيقة ذات فائدة في المعالجة الحيوية .

النمو السريع والتمثيل : البكتريا تزداد في العدد باستخدام عملية يطلق عليها الانشطار أو الانقسام الثنائي أو المزدوج binary fission . في هذه العملية تنقسم خلية بكتيرية واحدة لتكون خليتان . هاتين الخليتين الأختين ينقسمتا تباعا ليكونا أربعة خلايا . الكمية من الوقت الضرورية لانقسام الخلية البكتيرية ولمجموع البكتريا كي يتضاعف يطلق عليه وقت

الجيل أو generation time . البكتريا لها اوقات جيل مفيدة يقاس تقليديا في دقائق او ساعات او ايام او اسابيع . حيث ان اعداد البكتريا في المجموع تتضاعف مع كل جيل فإن اعداد البكتريا تزداد بمعدلات سريعة تتخطى النظام العادي . من الناحية الرياضية فإن نمو مجموع البكتريا تحت الظروف غير المحدودة يعبر عنها بعامل أسّي . إذا افترضنا ان مجموع البكتريا له جيل كل ٣٠ دقيقة وبدأ من خلية بكتيرية واحدة فإن العدد يزداد لما يفوق ١٠ مليون خلية في ١٢ ساعة .

هذا النظام الأسّي للنمو المجاميع البكتيرية لا تستمر دون انضباط لفترات طويلة من الوقت . المجموع البكتيري التي تنمو في هذا النظام سوف تغير من البيئة التي تعيش فيها سريعا . هذه البكتريا قد تستنزف المواد المغذية الضرورية لنموها أو تنتج نواتج تمثيل ثانوية مثبطة تؤدي في النهاية لوقف نمو المجموع . دراسة النمو البكتيري تتحدد على اساس نظم المزارع البكتيرية مما يمكن من الحصول على منحنى مشابه كما في الشكل (١-٢) .



شكل (١-٢) : منحنى النمو البكتيري التقليدي . هذا المنحنى من النمو ذات الأربعة مراحل المتميزة يرتبط بنمو البكتريا في المزارع .

منحنى النمو هذا يقسم إلى أربعة مراحل للنمو . في البداية يظهر المجموع البكتيري فترة من قليل أو عدم الزيادة في أعداد البكتريا ويطلق على هذه الفترة مرحلة التلكوء أو الفطور Lag phase . خلال مرحلة الفطور تقسم الكائنات الدقيقة بتخليق الجزيئات الضرورية للنمو والتضاعف وتحفيز الإنزيمات الضرورية للتنميط والتطور والتكيف لظروف النمو الجديدة . طول فترة الفطور يعتمد على ظروف ما قبل النمو لمجموع البكتريا وعلى حجم العدوى الابتدائية . كلما زاد العمل الذي على الميكروبات أن تقوم به في الظروف الجديدة كلما طالت فترة الفطور . بعد فترة الفطور يدخل المجموع البكتيري في المرحلة الأسية للنمو Exponential phase وفيها يزداد المجموع عند المعدل الأقصى - هنا - خلال هذه المرحلة يتضاعف حجم المجموع كوظيفة لوقت الجيل . مع زيادة العدد الميكروبي فإن استنفاد المواد المغذية المتاحة أو تراكم النواتج الثانوية المثبطة يبطئ من معدل نمو المجموع وتدخل في المرحلة الثابتة Stationary phase وخلال هذه المرحلة فإن معدل نمو المجموع يماثل معدل موت المجموع ومن ثم لا تكون هناك زيادة إضافية من عدد الخلايا . في النهاية ومع استمرار استنزاف المواد المغذية وتراكم النواتج الثانوية السامة للتنميط يتعدى الموت للنمو ومن ثم ينخفض أعداد المجموع وينخفض النشاط .

من المستحيل تقدير النظام الفعلي للنمو للمجاميع البكتيرية في العالم الطبيعي . على العكس مع المزارع البكتيرية النامية في المعمل فإن الميكروبات في البيئة تنمو تحت ظروف أقل مواتمة . تحت هذه الظروف فإن أعداد المجموع البكتيري قد لا تزداد بشكل درامي مع الوقت بسبب بعض الجوانب المحددة لنموها في البيئة . الدراسات على المزارع البكتيرية في المعمل تعطي فكرة جيدة عن جهد النمو السريع .

النمو الميكروبي في البيئة الطبيعية يمكن أن يحدد بواسطة عوامل عديدة . التداخلات الحيوية مثل التنافس بين السلالات البكتيرية على نفس الوسيط أو بفعل وظيفة الاقتراس للحفاظ على أعداد المجموع منخفضة . كمثال خالص الباحث Goldstein وآخرون أن الاقتراس البروتوزوي على سلالة سينيوموناس القادرة على هضم ٤,٢-دايكلوروفينول يكون مسئولاً عن فشل الكائنات المتقدمة في الثبات في النفايات غير المعالجة .

على غرار جميع الخلايا فإن البكتريا تعتمد على الإمداد المناسب من النمو كي تنمو وتتكاثر . كمية الماء الميسرة التي توجد في البيئة أكثر أهمية من كمية الماء المطلقة في البيئة . الماء قد لا يكون ميسر للكائنات الدقيقة لأنها تنمص على المواد والأسطح الصلبة في البيئة (الطين المائي) أو بسبب وجود مستويات عالية من المذاب (البحيرات فائقة الملوحة) . لذلك فإن استخدام نشاط الماء Q_w أو جهد الماء μ والتي تقيس الماء الميسر فسيولوجياً تفضل لقياس المحتوى الكلي للماء في تقييم لتأثيرات البيئة للماء على الكائنات

الدقيقة . بوجه عام فإن الكائنات الدقيقة تحتاج أنشطة لماء بين ٠.٩٠٠ - ١.٠٠٠ للبقاء والمعيشة . هذا ولو أنه توجد استثناءات كما في بكتريا هالوباكتر المحبة للملوحة halophile ذات المقدرة على النمو في البحر الميت ($aw=0.700$) والنشاط المائي أقل من ٠.٩٠٠ الذي يمد بشكل تقليدي من المعالجة الحيوية .

العمليات الحيوية تزداد تقليدياً مع زيادة درجة الحرارة حتى الدرجة القصوى والتي فوقها يؤدي التلف الإنزيمي denaturation إلى التثبيت الخلوي والموت . بوجه عام فإن استجابة الكائنات الدقيقة للحرارة تظهر نظام منحرف أو غير مماثل دون تردد مع أقصى نشاط عند درجة حرارة أقل قليلاً من الحرارة القاتلة . البكتريا كمجموعة تظهر مدى تحمل عرض عند درجات الحرارة من تحت الصفر المئوي وحتى أعلى من ١٠٠°م (مع تيسر إمدادات الماء) . تنقسم الكائنات الدقيقة إلى أليف البرد psychrophiles (درجات الحرارة الملائمة تتراوح بين ٥ - ١٥°م) والمحبة للحرارة أو thermophiles (درجات الحرارة الملائمة بين ٤٠ - ٦٠°م) ومحبة الاعتدال mesophiles (درجات الحرارة الملائمة بين ٢٥ - ٤٠°م) . في مدى الحرارة الممكن تحملها فإن النشاط الميكروبي يزداد في العادة بالعامل ٢ وحتى ٣ مع كل زيادة ١٠°م في الحرارة حتى درجة الحرارة الملائمة للكائنات الدقيقة .

ولو أن معظم مشروعات المعالجة الحيوية أجريت في ظل ظروف الحرارة المعتدلة فإن المقدرة على هدم العديد من الملوثات وجدت في أو مع الكائنات الدقيقة المحبة للبرد ومعتدلة الحرارة والمحبة للحرارة . كمثال فإن سلالة بكتريا corynebacterium المعزولة من الأراضي الملوثة بالبترول في أنتاركتيكا حول القطب الجنوبي وجدت قادرة على هدم الألدروكربونات المشبعة على درجة حرارة ١°م . من جهة أخرى أشار ويليامز وآخرون إلى أن البكتيريا المحبة للحرارة يمكن أن تهدم المتفجرات في نظم كمبوست الأرض على درجة حرارة ٥٥°م . هذه الكائنات الدقيقة قادرة على هدم بعض أنواع الملوثات العضوية يتوقع وجودها في البيئات متناهية البرودة مثل تندورا القطب الشمالي وفي الأراضي الأكثر اعتدالاً والماء الأرضي وفي البيئات عالية الحرارة كما في نظم الكمبوست .

باستثناء الكائنات المحبة للحموضة مثل ثيوباسيليس فيرولوكسيدانس التي توجد في صرف المنجم الحامضي فإن الكائنات الدقيقة تكون بوجه عام ذات محدودية في قيم درجة الحموضة في المدى من ٦ وحتى ٨ . لقد أشار الباحثان Dibble and Bartha إلى أن درجة حموضة التربة ٧.٨ تعتبر ملائمة للانهيار الميكروبي للألدروكربونات البترولية في

الأراضي . الفطريات ذات تحمل أكثر قليلا للظروف الحامضية عن البكتريا الأكثر شيوعا في التربة والطبقة الصلبة المائية . لذلك فإن الفطريات لها ميزة أكبر من البكتريا تحت الظروف الحامضية . مسارات التمثيل في عمليات الاهليل تختلف في الفطريات عن البكتريا . التحلل الهيمي لبعض الملوثات من الايدروكربونات عديدة العطرية قد تؤدي إلى إنتاج مواد وسطية ذات تأثيرات طفرية *mutagenic* . قد يستخدم الجير في الأرض لزيادة درجة حموضة الأرض وهذا إذا كان ضرورياً يكون في صالح نمو البكتريا .

ربما يكون تركيز أيون الايدروجين في البيئة أكثر أهمية من التأثيرات المباشرة لدرجة الحموضة على الكائنات الدقيقة لأن أيون الايدروجين يكون له تأثيرات واضحة على كيمياء التربة والماء الأرضي . تيسر العناصر الكبرى *macronutrients* خاصة الفوسفور وحركة العناصر أو المعادن السامة جميعها تعتمد على درجة الحموضة *pH* بشكل كبير . بوجه عام فإن زيادة درجة حموضة البيئة الأرضية يؤدي إلى نقص تيسر الكالسيوم والمغنسيوم والصوديوم والبوتاسيوم والأمونيا والنيتروجين والفوسفور بينما نقص حموضة التربة تؤدي إلى نقص تيسر النترات والكبريت . من المفترض أن هذه التأثيرات تكون نتيجة للتغيرات في ارتباط هذه المواد على سطوح التربة .

المواقع الملوثة بتكرار ضررها من مخاليط المواد والنفائات بدلا من المركب الفردي . في هذه المواقع فإن وجود مستويات عالية من المعادن بالإضافة إلى المركبات العضوية قد تكون مشبحة أو سامة على الكائنات الدقيقة . بينما بعض المعادن تكون ضرورية كعناصر نادرة للكائنات الدقيقة إلا أن المستويات العالية من العناصر تحدث خلل في الخشاء الخلوي وتتلف طبغمة بروتينات الخلية مما يؤدي إلى موت الخلية . بالإضافة إلى ذلك فإن الكائنات الدقيقة قد تشترك في تحويل وامتصاص العناصر في البيئة . البكتريا المختزلة للملقات تشترك في تحويل الزئبق غير العضوي إلى ميثيل الزئبق في رواسب قاع البحيرة . ميثيل الزئبق هو صورة الزئبق الذي يتركب في مجاميع السمك ومن ثم ينتقل عبر السلسلة الغذائية إلى الإنسان وهو سم عصبي قوي *neurotoxin* . لقد أوضح *Lovely and Phillips* أن خلايا *Desulfovibrio desulfuricans* تستطيع اختزال اليورانوم الموجود في مياه الصرف إزيميا مما يسمح باسترجاع اليورانوم كراسب نقي نسبيا . الامتصاص الحيوي *Biosorption* يتضمن امتصاص العناصر إلى الكتلة الحيوية . هذا يختلف عن الاختزال والترسيب الإزيمي .

كسي تنمو وتتكاثر الكائنات الدقيقة تحتاج إلى جزيئات مناسبة كي تقوم بخلق خلايا جديدة منها . على أساس الوزن الكلي فإن المركب الأكثر شيوعا في خلايا البكتريا هو الماء حيث يمثل من ٧٠ - ٨٥% من وزن الخلية . على أساس الوزن الجاف فإن ما

يقرب من ٩٥% من المركبات في الخلية البكتيرية تتكون من خمسة عناصر هي الكربون ، الأكسجين ، النيتروجين ، الأيدروجين والفسفور .

العنصر الأكبر ضروري لتخليق الخلية من منطلق الكمية المطلوبة هو الكربون . بوجه عام فإن الكائنات الدقيقة قد تستخدم غاز ثاني أكسيد الكربون كمصدر للكربون أو تستخدم الصور العضوية للكربون مثل الجلوكوز أو البنزين أو مركبات أخرى . الكائنات الدقيقة التي تستخدم ثاني أكسيد الكربون كمصدر للكربون يشار إليها ذاتية التغذية "autotrophs" بينما يطلق على تلك التي تستخدم الكربون العضوي "عضوية التغذية heterotrophs" . بالإضافة إلى مصدر الكربون فإن الكائنات الدقيقة تحتاج كذلك إلى مصدر طاقة لتخليق المكونات الخلوية الجديدة .

الكائنات الحية التي تحصل على طاقتها من تفاعلات البناء الضوئي مع الضوء كمصدر للطاقة يطلق عليها ذات الانتماء الضوئي phototrophs أما الكائنات التي تحصل على الطاقة من أكسدة للكميائيات غير العضوية أو العضوية يطلق عليها ذات الانتماء الكيماوي chemotrophs . نمج المتطلبين (مصدر الكربون ومصدر الطاقة) يمكن من تقسيم الكائنات الدقيقة إلى مجاميع فسيولوجية / غذائية . الجدول (١-٢) يلخص هذا النوع من التقسيم .

جدول (١-٢) : التقسيم الغذائية للكائنات الدقيقة

المجموعة	مصدر الكربون	مصدر الطاقة
ذاتية التغذية الضوئية	ك أ	الضوء
عضوية التغذية الضوئية	ك أ	الضوء
ذاتية التغذية الكيماوية	ك أ	كيماويات غير عضوية
عضوية التغذية الكيماوية	ك أ	كربون عضوي

للكائنات الدقيقة التي تتغذى على المواد العضوية الكيماوية هي المسؤولة عن انهيار الملوثات العضوية في البيئة . هذه الكائنات عضوية كيماوية التغذية تشتمل على مجموعة كبيرة من الكائنات التي تحتوي أجسام وأنواع عديدة . دخل هذه المجموعة توجد بعض

أنواع الكائنات الدقيقة محدودة في العمل على المركبات العضوية التي تستطيع تمثيلها بينما البعض الآخر متنوع العمل على مركبات كثيرة بشكل متناهي . كمثل بعض الكائنات الدقيقة مثل بكتيريا حمض اللبنيك تعمل على عدد صغير جداً من المركبات العضوية البسيطة بينما البعض الآخر مثل أفراد الجنس بيسيدوموناس قادرة على تمثيل أي من ٩٠% من المركبات العضوية كمصدر وحيد للكربون والطاقة .

الكائنات الدقيقة تقوم بتكسير المركبات للحصول على الكربون والطاقة من خلال سلاسل معقدة من تفاعلات الأكسدة والاختزال يطلق عليها التمثيل الهدمي catabolism . في هذه العملية تزال الإلكترونات من المركبات وتضاف إلى مركبات وسيطة على امتداد مسار التفاعل . الطاقة التي تكافد من هذه التفاعلات تحفظ في صورة رابطة فوسفات الأدينوزين ثنائي فوسفات ATP كي تستخدم كوقود لتفاعلات التخليق الحيوي . العمليات الكيميائية الحيوية التي تعتبر مركز هذه العملية (التمثيل الهدمي) يمكن أن تقسم إلى مجموعتين كبيرتين : التخمر fermentation والتنفس respiration . هذه يمكن تمييزها أولاً على أساس المستقبل النهائي للإلكترون (المركب النهائي الذي يختزل (الجدول ٢-٢)

جدول (٢-٢) : تفاعلات التمثيل الكبرى

نوع التمثيل	ماتح الإلكترون	المستقبل النهائي للإلكترون
التخمر	مركب عضوي	مركب عضوي
التنفس	مركب عضوي	مركب غير عضوي
تنفس هوائي		أكسجين (O ₂)
تنفس لا هوائي		نترات ، سلفات

في حالات التخمر يكون ماتح الإلكترون مركب عضوي والمستقبل النهائي للإلكترون مركب عضوي كذلك . عملية التخمر لا تؤدي إلى أكسدة كاملة للوسيط الأصلي إلى ثاني أكسيد الكربون . عمليات التخمر تتميز بإنتاج خليط من النواتج النهائية وبعضها يتأكسد أكثر والبعض الآخر يختزل أكثر عما هو الحال مع المادة الوسيطة الابتدائية . بينما مسارات التخمر في غاية الأهمية في الميكروبيولوجيا الصناعية حيث تستخدم لإنتاج الأحماض العضوية فإن التمثيل الخمري يبدو أن تأثيره ليس كبيراً في المعالجة الحيوية للبيئات الملوثة .

تمثيل التنفس أكثر أهمية في المعالجة الحيوية . التنفس يتضمن أكسدة المركب العضوي تقتصر بالاختزال الطرفي لمركب غير عضوي . عندما يستخدم الأكسجين كمستقبل للإلكترون الطرفي يقال عن الكائنات أنها تجري تنفس هوائي aerobic . عندما تستخدم مستقبلات أخرى للإلكترون مثل النترات أو السلفات أو ثاني أكسيد الكربون كمستقبلات طرفية للإلكترون يقال عن الكائنات أنها تقوم بعمليات التنفس اللاهوائي anaerobic . الكائنات الهوائية التي تجري كلا العمليتين مع تفضيل استخدام الأكسجين كمستقبل نهائي للإلكترون . مع استنزاف الأكسجين يستخدم مستقبل بديل . الطاقة التي يتحصل عليها بواسطة الخلية عندما تستخدم الأكسجين كمستقبل نهائي للإلكترون أكبر عما هو الحال عند استخدام المستقبلات البديلة . هذا يرجع إلى الاختلافات من جهد الاختزال بين مانح الإلكترون والمستقبل النهائي للإلكترون . الأكسجين هو الأكثر نكسدية يليه النترات والسلفات وثاني أكسيد الكربون . بسبب أن التنفس الهوائي في العادة أكثر كفاءة عن التنفس اللاهوائي فإن النظم الهوائية تفضل عادة للمعالجة الحيوية .

تختلف الكائنات الحية في علاقتها بالأكسجين . الميكروبات الهوائية الإجبارية obligate aerobes تتطلب الأكسجين وتستخدم كمستقبل نهائي للإلكترون عندما تقوم بعملية التنفس . الكائنات أو الميكروبات اللاهوائية الإجبارية لا تستطيع النمو في وجود الأكسجين . الكائنات في هذه المجموعة تجري عملية التخمر أو التنفس اللاهوائي . بين الميكروبات الاختيارية facultative اللاهوائية تستطيع النمو في وجود أو غياب الأكسجين . من بين الميكروبات الاختيارية الكائنات التي تجري التنفس الهوائي واللاهوائي والميكروبات اللاهوائية والمتحملة الهوائية أو الكائنات غير المتباينة يمكن أن تنمو في وجود الأكسجين ولكنها لا تستخدم كمستقبل للإلكترون . الكائنات الدقيقة المحبة للهواء microaerophilic تتطلب ضغط جزئي للأكسجين المختزل .

كمية الأكسجين الموجودة في التربة أو نظام الماء الأرضي تقدر بواسطة الاختلاف بين العمليات التي تستهلك الأكسجين (الغارقة sinks) وتلك العمليات التي تعطي الأكسجين (مصائد) في البيئة . الاستهلاك الحيوي للأكسجين يحتمل أن يكون الفارق الأكبر في هذه البيئة ولو أن الأكسجين يمكن أن يزال كذلك بواسطة ميكانيكا لحيوية مثل تكوين أكاسيد الحديد . الأكسجين يدخل البيئة الأرضية وتحت السطح أولاً خلال عملية الانتشار diffusion . من الناحية التقليدية فإن انتشار الأكسجين في الأراضي من العمليات البطيئة . في المواقع التي يكون فيها النشاط الميكروبي عالي فإن فقد البيولوجي للأكسجين قد يزيد عن معدل الانتشار مما يؤدي إلى خلق ظروف نقص الأكسجين anoxic . في بيئة المياه الأرضية يحدد تيسر الأكسجين أكثر بواسطة النوبان القليل للأكسجين في الماء .

الطاقة في صورة ATP التي يتحصل عليها من تفاعلات الأكسدة - الاختزال في التمثيل الهيمي تستخدم بواسطة الخلية لتفاعلات التخليق الحيوي (anabolic) . في هذه التفاعلات فإن الأنواع الكبرى من الجزيئات في الخلية تخلق في صورة بروتينات وليبيدات والكربوهيدرات والأحماض النووية . بالإضافة إلى الكربون فإن عناصر النيتروجين والفوسفور يشار إليها بالعناصر المغذية الكبرى macronutrients حيث هناك ضرورة لوجودها في كميات كبيرة لتخليق بعض من هذه الجزيئات .

النيتروجين ضروري لتخليق البروتينات والأحماض النووية . النيتروجين يحافظ على الوظائف التركيبية والإنزيمية (المساعدة أو المحفزة catalytic) في الخلية البكتيرية . الأحماض النووية (DNA , RNA) تشمل وظائفها للمعلومات الوراثية في الخلية . بالإضافة إلى ذلك فإن بعض الكائنات الدقيقة تستخدم النيتروجين في صورة نترات كمستقبل للإلكترونات الطرفية خلال عملية التنفس اللاهوائي . النيتروجين يوجد في البيئة في صور عديدة . معظم النيتروجين في المحيط الحيوي تكون في صورة غاز النيتروجين (N_2) . هناك عدد محدود من أنواع البكتيريا يسمى البكتيريا المثبتة للنيتروجين مثل أنواع بريدريزوبوم توجد في معيشة تكافلية symbionts في العقد الجذرية للنباتات مثل البرسيم وفول الصويا .

الكائنات الدقيقة التي تشترك في انهيار وهدم المواد الغريبة أو xenobiotics في النظم الطبيعية تعتمد أولاً على الصور المثبتة من النيتروجين (أمونيا ، نترات ، نيتريت ، نيتروجين عضوي) للحصول على احتياجاتها من النيتروجين . هذه الصور من النيتروجين تكون ذات محدودية للمجاميع الميكروبية في الأراضي والمياه الأرضية والسطحية .

الفوسفور ضروري للخلايا الميكروبية لتخليق ATP والأحماض النووية وأغشية الخلايا . بسبب الذوبانية المنخفضة في الماء للفوسفات فإن الفوسفور يكون ذات محدودية للنمو البكتيري في كلا البيئات المائية والأرضية .

باستخدام الصيغة العامة لتركيب الخلية البكتيرية التقليدية اقترح الباحث نسب ملائمة بين الكربون - النيتروجين - والفوسفور لتحديد إذا كان تركيز هذه العناصر الغذائية الكبرى الموجودة في الموقع كافية بما يسمح بحدوث الانهيار الكامل للملوثات . النسب المنشورة توضح تباين عريض حيث تراوحت القيم من ١ : ٢٠٠ وحتى ١٠ : ١ للـكربون : النيتروجين في مقابل القيم ١ : ١٠٠٠ وحتى ١ : ١٠٠ مع نسب الكربون : نيتروجين والنسبة ١ : ١٠٠٠ وحتى ١ : ١٠٠ مع نسب للـكربون - الفوسفور . لقد ثبت

من هذه التعميم أن نسب الكربون : النيتروجين والكربون : الفوسفور يجب أن تستخدم مع الحذر والحيطة الشديدين في تقييم الحالة الغذائية غير العضوية للبيئة .

المطوعة الوراثية Genetic plasticity :

مقدرة الكائنات الدقيقة على هدم المركب العضوي ما هي إلا النتيجة النهائية للتركيب الوراثي للكائن الحي . التفاعلات الكيميائية التي تشترك في عملية التمثيل تعال بواسطة الإنزيمات . هذه الجزيئات تتكون من البروتينات وتعمل كمحفزات بيولوجية بواسطة زيادة معدل التفاعلات الكيميائية في الخلية . مدى الإنزيمات التي توجد في البكتيريا تمثل انعكاسات لمعلومة وراثية خاصة في الخلية .

المعلومة الوراثية في البكتيريا كما هو الحال في جميع الكائنات الحية تخزن في صورة الحامض النووي DNA . هذه المعلومة توجد طبيعياً في الخلايا البكتيرية في صورتان هما الكروموسومات والبلازميدات . كروموسومات البكتيريا عبارة عن شرائط فردية أو دائرية للانشاء للحامض النووي DNA . بالإضافة إلى DNA الكروموسومي فلن نجد عدد كبير من البكتيريا يملك DNA كروموسومية إضافية extrachromosomal DNA في صورة بلازميد .

العديد من البلازميدات تحتوي على جينات التي تشار للإنزيمات الضرورية لمسارات الانهيار الهامة للمعالجة الحيوية . الإنزيمات التي تشترك في هدم التولوين والنفثالين والمسالينات والكامور والأوكثين والفزيلين و ٣-كلوروبنزوات وبارا-كلوروبينفيل أنضح أنها تشار بالبلازميد .

البلازميدات ذاتية التضاعف . بالإضافة إلى ذلك فإن الحامض النووي المشتق من البلازميد يمكن أن يتبادل بين البكتيريا خلال عمليات الاقتران والتحول والاستساح . لذلك فإن DNA من سلالة ما من البكتيريا يمكن أن ينتقل لسلالة أخرى تحت الظروف المناسبة . هذا ولو أن معدلات ودرجة هذه التبادلات الوراثية لم تتأكد في النظم الطبيعية فإن التبادل الوراثي سجل حدوثه في عدد من البيئات الطبيعية .

البلازميدات هامة كذلك في تطور الكائنات الدقيقة الجديدة مع المقدرة المحفزة على الانهيار . باستخدام طرق البيولوجيا الجزيئية أصبح في الإمكان وصل قطع من الدنا DNA تحتوي على جينات خاصة بمسارات هدم معينة في البلازميد . هذه البلازميدات يمكن أن تقدم حيلز في كائن حي عائل مما يؤدي إلى الحصول على كائنات دقيقة مهندسة وراثياً أو منمجة (GEM) ذات قدرات جديدة في الهدم . هذه الكائنات الدقيقة قد تكون

مفيدة في المعالجة الحيوية للمواقع الملوثة سواء على صورة كائنات للتكبير الحيوي bioaugmentation أو في المفاعلات الحيوية bioreactors .

الاستجابة البيئية : Response to the Environment

تحتوي الخلية البكتيرية لدخل الحامض النووي DNA جميع المعلومات عن تخليق البروتين الذي عده القدرة للتعبير عن نفسه . كي يمكن استخدام المعلومات المشفرة في الدنا بواسطة الخلية يجب أن تتمسح أولاً في الرنا RNA والتي تترجم حينئذ في البروتين . نقل المعلومة من الدنا إلى الرنا (النسخ transcription) ومن الرنا للبروتينات (الترجمة translation) يطلق عليه التقييم المركزي أو الدوجماتي Central dogma وهو يقيني اقترح أولاً بواسطة الباحثان Watson and Crick في الخمسينيات .

جزء فقط من الجينوم هو الذي يعبر عنه في أي وقت . كمثال لقد قدر أنه لا يمكن أن يوجد أكثر من ٤٣٠٠ من الجينات المشفرة للبروتين في الكروموسوم . عندما نمت بكتريا اثيريشيا كولاي على الجلوكوز كان يوجد ما يقارب ٨٠٠ إنزيم في الخلية ولو أن الجينوم كما ذكر قبلاً به معلوماتية لتخليق العديد والأكثر من ذلك .

بعض البروتينات تمثل ما يطلق عليه الإنزيمات الإنشائية constitutive والتي تخلق بشكل ثابت بواسطة الخلية . الإنزيمات التي تشترك في التمثيل الهضمي catabolism للجلوكوز تقع في هذا القسم . لذلك فإن هذه الإنزيمات سوف تخلق حتى لو لم يكن الجلوكوز موجوداً في بيئة الخلية .

هذه ليست الحالة مع العديد من المصادر المؤثرة للكربون والطاقة حيث أن استخداماتها تحدد في النهاية بواسطة الأنشطة عند مستوى النسخ عبر فعل الأوبيرونات operons . الأوبيرونات عبارة عن مناطق الدنا DNA التي تكون الجينات التي تشفر الإنزيمات وتسيطر على المناطق التي تحدد ما إذا كانت هذه الجينات تتمسح أم لا . في حالة التحفيز induction فإن وجود الوسيط المقفل في بيئة الخلية والتي تشفر عن تخليق الإنزيمات يطلق عليها الإنزيمات المحفزة inducible enzymes التي تستطيع عدم الوسيط . في حالة الكبح repression فإن وجود مركب خاص في البيئة سوف يعمل على إيقاف نسخ الجينات التي تشفر الإنزيمات التي تشترك في التخليق الحيوي لمركب خاص مثل الحمض الأميني ، البيورين ، البيريميدين . في حالة التحفيز فإن المعلومة الوراثية في الخلية لا يعبر عنها في المادة ولكنه في حالة الكبح لا يعبر عن المعلومة الوراثية في الوضع العادي الطبيعي . الظروف البيئية قد توقف أو تسمح بالتعبير عن المعلومة الوراثية

. لذلك فإن التنظيم هذا ولو أنه يعكس الدور البيئي فإنه ناتج التنظيم الفعال للتعبير الجيني بواسطة الخلية وبما يسمح للخلية بالاستجابة للبيئة التي توجد فيها .

فسي كلا الحالتين يمكن ملاحظة كيف أن هذه الميكانيكيات تحافظ في النهاية على الطاقة الخلوية . الاستمرار في تخليق الإنزيمات التي تشترك في هدم الوسيط الذي يكون عادة غائب من بيئة الخلية تمثل مضربة لا طائل منها . لذلك لا يكون مجددا للخلية أن تستمر في تخليق حمض أميني يتم ويدخل في البيئة .

التحفيز الإنزيمي هام جدا في تنظيم مسارات انهيار المركبات العضوية . الإنزيمات التي تشترك في تكسير وانقسام المركبات العطرية كما في انهيار الأركتان (الكان هيدروكربون وديهيدروجينيز الكحول) وانهيار الفثالين الساليسيلات تنظم بواسطة الأوبرونات . لقد وجد أن الوسيط الابتدائي في المسار يحفز الإنزيمات الضرورية لحدوث عمليات الانهيار .

توجد كذلك ميكانيكيات أخرى للسيطرة في التثبيط الرجعي feedback inhibition فإن النشاط على عكس التخليق للإنزيمات التي تشترك في مسارات التمثيل تثبط كبح التمثيل الهدمي catabolite repression على غرار التحفيز . الكبح تتضمن سيطرة النسخ في هذه الميكانيكية للسيطرة فإن تخليق إيزيم الهدم تثبط عندما يوجد الجلوكوز . هذا قد يؤدي إلى حدوث نمو diauxic حيث أن الخلية تفضل استخدام وسيط نمو واحد مثل الجلوكوز عن الوسائط الأخرى مثل اللاكتوز . بمجرد استنزاف الجلوكوز من البيئة فإن اللاكتوز سوف يستخدم بعد فترة ثابتة أو راحة قصيرة lag period . الأنشطة الخلوية مثل تلك التي تعمل قد تلعب دورا تحت الظروف الحقلية . كمثال لشار الباحث Swindoll ومعاونوه أن النمو قد يكون هاما في تنظيم الانهيار الميكروبي للمواد الغريبة . لقد وجد أن إضافة الجلوكوز أو الأحماض الأمينية لعينات المياه الصخرية الملوثة بالتلوثين أو الميتال داي بروميد أو الفينول والبارايتير وفينول تثبط معدنة الملوث مع افتراض أن هذا يحدث بسبب تفضيل استخدام الوسيط الأسهل انهيارا .

معدل انهيار المركبات العضوية بواسطة مجاميع ومجتمعات الميكروبات تزداد عندما تكون الكائنات الدقيقة قد تعرضت قبالا للمركب الكيميائي . هذه الظاهرة يطلق عليها التكيف adaptation وقد لوحظ حدوثها في العديد من البيئات الطبيعية مثل المياه العذبة والأراضي ونظم الماء الأرضي . الميكانيكية الفعلية المسؤولة عن التكيف غير معروفة . العوامل مثل تحفيز الإنزيم والتغير الوراثي للمجموع الألفية الفسيولوجية لظروف الإجهاد اقترحت جميعها كعوامل هامة في ظاهرة التكيف . حيث أن المواقع الصناعية في الغالب لها تاريخ التعرض المزمّن لمستويات منخفضة من الملوثات فإنه من المألوف أن تكيف

الكائنات الدقيقة عند الموضع يكون قد حدث فعلا قبل بداية مشروع المعالجة الحيوية . لذلك فإن الكائنات الدقيقة المتوطنة تكون قادرة على الهدم الأكثر سرعة للملوثات عنه في حالة الملوثات الدقيقة من المواقع الابتدائي الأصلي غير الملوث pristine site .

مسارات التمثيل لانهيار المواد الغريبة Metabolic Pathways :

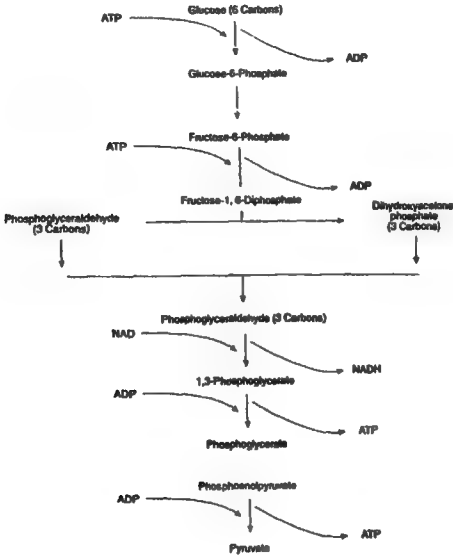
كما ذكر سابقا فإن البكتريا تقوم بتكسير المركبات العضوية المعقدة من خلال سلاسل من التفاعلات الكيميائية الحدية والتي يطلق عليها التمثيل الهدمي catabolism . بالنسبة لبكتريا التنفس فإن المسارات المركزية التي تشترك في التمثيل هي التحلل الجليكولي glycolysis (الشكل ٢-٢) ودورة كربس (الشكل ٢-٣) ونظام نقل الإلكترون (الشكل ٢-٤) . الشكل (٢-٥) يلخص العلاقة بين هذه المسارات الثلاثة . التفاعل العام الشامل هو :



هذه المعادلة تمثل التحول الكامل لمركب معقد الكربون الذي يطلق عليه الوسيط substrate إلى ثاني أكسيد الكربون والماء وهي العملية التي يطلق عليها المعادلة mineralization . الطاقة التي تمسك في صورة ATP تستخدم في العديد من الأنشطة الخلوية بما فيها تخليق مكونات خلوية جديدة وفي الحركة .

الانهيار أو الهدم الميكروبي للمركبات العضوية المعقدة لا يؤدي دائما إلى المعادلة . الانهيار غير الكامل يطلق عليه كذلك تحول transformation حيث أن المركب قد يحدث بسبب النشاط الميكروبي . في بعض الحالات فإن الأنشطة الميكروبية قد تحول للمركب الأصلي إلى مركب آخر أكثر أهمية ببنية من المركب الأصلي . كمثال لهذا النوع من التمثيل التحولات اللاهوائية للتراي كلورو إثيلين (TCE) والتي تؤدي إلى تراكم الفينيل كلوريد وهو مركب مسرطن carcinogens في البيئة . التحول الميكروبي للمركبات العضوية الكلورينية مثل اللدئين اقترحت على أنها تساهم في زيادة مستويات الأيونولات الهالوجينية في الغلاف الجوي . بالإضافة إلى ذلك فإن الكائنات الدقيقة قد تنتج مواد ذات نشاط سطحي يطلق على المواد المساعدة على الاستحلاب الحيوية bioemulsifiers أو المواد ذات النشاط السطحي surfactants والتي لا تقوم بهدم الملوثات ولكنها تزيد من حركتها mobility وتيسرها الحيوي bioavailability . هذا التوجه ذات أهمية خاصة عند تناول أو تدول مركبات مثل الاليدروكربونات عديدة العطرية (مثل بنزو - الفا - بيرين) والتي ترتبط بشدة على دبال الأرض وغيره من المكونات العطرية . بسبب هذه التحولات الجزيئية والتأثيرات على حركة وذوبانية المركب فإن الدراسات عن الانهيار

الحيوي التي تقيس التمثيل من خلال اختفاء المركب الأصلي فقط قد تؤدي إلى نتائج مضللة

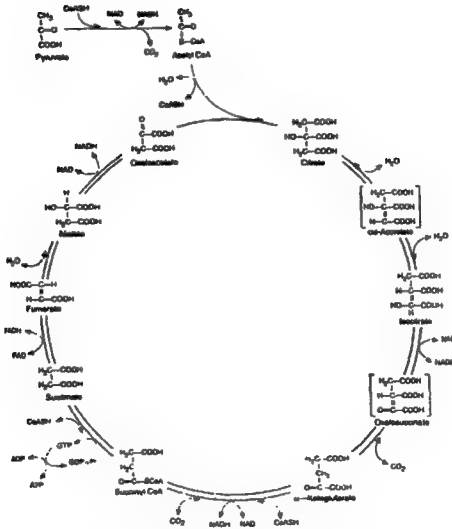


شكل (٢-٢) : التحلل الجليكولي Glycolysis : التحلل الجليكولي أو مسار Embden Meyerhof كما يطلق عليه أصيلاً يؤدي إلى تحول جزيء واحد من الجلوكوز إلى جزيئين من البيرووات . بالإضافة إلى ذلك تكسب الخلية ٢ جزيء من ATP وثلاث من الوسيط NADH . الصمام النووي DNA يخلق بواسطة تحول جزيء ATP إلى ADP . خلال هذه العملية تفرز الطاقة في صورة رابطة فوسفات عالية الطاقة . هذه الطاقة قد تستخدم تبعاً بواسطة الخلية في تفاعلات التخليق الحيوي . NADH يكتب صحيحاً $H^+ + NADH$ يعمل وظيفياً لحمل الهالوجينات والالكترونات . هذه قد تستخدم في تفاعلات التخليق الحيوي أو تصل إلى نظام نقل الالكترون حيث تنشأ ATP إضافية .

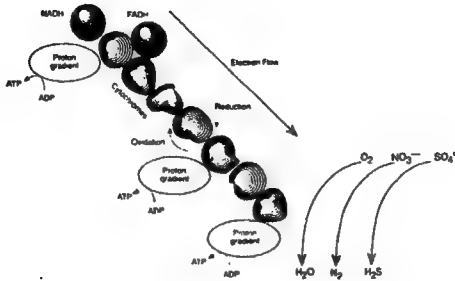
حتى تحدث معضلة للمركب يجب أن يكون قابلاً للتحول إلى واحد من المركبات المشتركة في مسارات التمثيل المركزي . تنوع الميكانيكيات التي تستطيع أن تحقق

الميكروبات الدور المطلوب منها مثير للدهشة . في العديد من الحالات فإن المعدنة البكتيرية للمركب معروف حدوثها ولكن التفاعلات الفعلية في المسار لم تكن كاملة المعرفة . بالإضافة إلى ذلك تم معرفة الدور الذي تقوم به مخاليط المجموعات الميكروبية في انهيار المركبات في البيئة الطبيعية . لذلك فإنه قد تكون سلالة فردية من الكائنات الدقيقة غير قادرة على إجراء معدنة المركب فإنها قد تكون قادرة على التحول الجزئي للمركب إلى منتج يمكن أن يعمل كوسيط لعملية التمثيل لمجموعات ثلثية أو ثالثة أو رابعة من الكائنات الدقيقة .

حديثاً ظهرت أدلة على أنه مع العديد من المركبات ذات الاعتماد البيئي تكون تفاعلات التمثيل المرافق cometabolic هامة جداً في الانهيار . التمثيل المرافق cometabolism أو الأكسدة المرافقة co-oxidation كما يطلق عليه أحياناً يعني تحول الوسيط غير النامي بواسطة الكائنات الدقيقة . كمثال فإن الكائنات الدقيقة غير القادرة على النمو على المركبات العطرية الكلورينية قد تكون قادرة على إجراء تحولات محدودة لهذه المركبات في وجود المشتقات غير الكلورينية . هذه الظاهرة يمكن شرطها بسهولة أكثر في حالة الانهيار بالصدفة fortuitous الناتج عن التخصصية المنخفضة لإنزيمات الانهيار . لذلك فإن التشابه التركيبي بين المركب الغريب (الذي حدث له تمثيل مرافق) والوسيط التمثيلي قد يكون كافياً لإنزيمات ذات التخصص القليل كي يستخدمها كوسيط مما يؤدي إلى التحول والانهيار الجزئي للمادة الغريبة . تفاعلات التمثيل المرافق ذات أهمية خاصة في تحول وانهيار المركبات العضوية الهالوجينية .

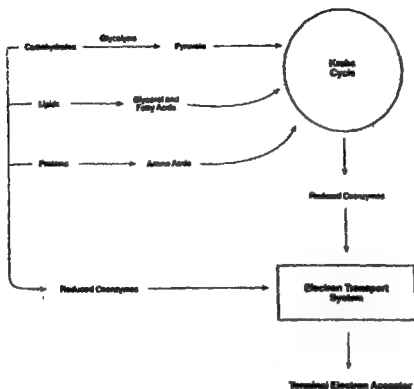


شكل (٢-٣) : دورة كريبس (Krebs cycle) : هذا المسار التمثيلي يؤدي إلى الأكسدة الكاملة لجزيء واحد من البيروغوت إلى ثلاثة جزيئات من ثاني أكسيد الكربون . الطاقة في صورة رابطة فوسفات عالية الطاقة تخزن خلال تحول ADP إلى ATP . بالإضافة إلى ذلك فإن المرافقات الإنزيمية المختزلة NADH ، FADH_2 تتشأ وتخلق . تحول المركب الغريب xenobiotic إلى أي من المواد الوسيطة (مثل الكينونات والسترات وغيرها) التي تشترك في دورة كريبس تسمح بحدوث الأكسدة الكاملة للمركب .



شكل (٢-٤) : نظام نقل الإلكترون . خلال نقل الإلكترون فإن الأيدروجينات (واحد بروتون وواحد إلكترون) من الأيونات المرتبطة المختلة تمنح لسلسلة من الجزيئات الحاملة (مثل المسبوكرومات) والتي تختزل وتتأكسد تباعاً . خلال هذه العملية تنتقل البروتونات إلى خارج غشاء الخلية . معادلة دخول البروتونات في الخلية يزدوج مع تحول ADP إلى ATP . الإلكترونات التي تمنح في الأصل بواسطة الأيونات المختلة تنتقل في النهاية إلى المستقبل الطرفي للإلكترون الذي تم اختزاله . تحت الظروف الهوائية فإن الأكسجين يعمل كمستقبل طرفي للإلكترون ويختزل إلى الماء . تحت الظروف اللاهوائية أو نقص الأكسجين anoxic فإن المركبات غير العضوية الأخرى مثل النتريت أو السلفات قد تسلم كمستقبلات إلكترون طرفية . الجزيئات الحاملة الخاصة في نظام نقل الإلكترون ومستقبل الإلكترون الطرفي تعتمد على بكتريا خاصة .

في هذا المقام سوف نقوم باستعراض الممارات الكبرى لانهيار العديد من المسام الكيميائية ذات التأثيرات البيئية . من يريد التفاصيل عليه أن يرجع إلى الكتب الحديثة والدراسات المرجعية والدراسات الميكروبيولوجية على هدم ومعالجة التلوث بالمبيدات وغيرها من الكيميائيات الزراعية والصناعية ومشتقات البترول وغيرها .



شكل (٢-٥) : مسارات التنثيل المركزية . العلاقات المتداخلة بين مسارات التنثيل المركزية - التحلل الجليكولي ، دورة كريس ونظام نقل الإلكترون موضحة في الشكل . الوظيفة المشتركة لهذه المسارات تؤدي إلى أكسدة كاملة للمركبات العضوية إلى ثاني أكسيد الكربون والماء والمركبات غير العضوية (مثل الكلوريد في حالة المنثبات لكلورين) . بالإضافة إلى ذلك فإن الطاقة في صورة ATP تخزن بواسطة الخلية لإنتاج كتلة حيوية إضافية .

الهيدروكربونات البترولية Petroleum hydrocarbons :

البترول وسوائجه مثل الجازولين وزيت الوقود ووقود الديزل عبارة عن مخاليط معقدة . الجازولين على سبيل المثال يحتوي على ما يزيد عن ١٠٠ مادة مختلفة . غالبية المركبات التي توجد في منتجات البترول عبارة عن هيدروكربونات . الجدول (٢-٣) يلخص المكونات الكبرى للمنتجات البترولية المختلفة .

الهيدروكربونات الأليفاتية عبارة عن سلاسل مستقيمة أو متفرعة من ذرات الكربون مع هيدروجين كافٍ لتحقيق متطلبات تكافؤ الكربون . هذه المركبات تملك التركيب النباتي C_nH_m اعتماداً على درجة التشبع (عدد الروابط كربون - كربون) فإنه يمكن تقسيم الهيدروكربونات الأليفاتية إلى الكانات ، الكينات ، الكاين) . الأشكال ٢-٦-أ ، ٢-٦-ب ،

٢-٦-٥ . توضح الأندروكربونات التقليدية . المركبات العطرية تمثل قسم منفصل من الأندروكربونات . هذه المركبات تبني على تركيب حلقة البنزين المعروف كـ^١ ن^١ . قبل استعراض المسارات المشتركة في تدهور هذه المركبات فإليه توجد تسميات عديدة يجب أن تؤخذ في الحسبان . هذه التسميات تعمل قواعد الإبهام "rules of thumb" في التقييم من المرحلة الأولى للتدهور الحيوي للأندروكربونات البترولية .

جدول (٢-٣) : مكونات نواتج البترول

المكونات الكبرى	المنتج
الكائنات ذات سلاسل عادية ومنقرعة . من واحد إلى خمسة ذرات كربون في الطول . الأمثلة : إيثان - بروبان .	الغاز
أندروكربونات عادية ومنقرعة بين ٦ - ١٠ ذرات كربون في الطول . الألكانات الحلقية والألكيل بنزينات توجد كذلك .	الجازولين
أولياً : أندروكربونات بها ١١ - ١٢ ذرة كربون . توجد كلا الأندروكربونات العادية والمنقرعة . في العادة تسود الألكانات العادية . الألكانات الحلقية والألكانات العطرية والعطرية المخلوطة توجد كذلك . تحتوي بوجه عام على مستويات منخفضة وحتى التي لا يمكن الكشف عنها . زيوت وفود الطائرات لها تركيب مشابه .	الكروسين / وفود الديزل رقم ١
أندروكربونات من ١٢ - ١٨ ذرة كربون . تحتوي على نسبة مئوية منخفضة من الألكانات العادية عما هو الحال مع الكروسين . الكائنات حلقية . الكائنات حلقية عطرية وعطرية مخلوطة مثل الاسترنيات . هذه المنتجات تشمل الديزل وزيت وفود الأفرا (رقم ٢ زيت الوفود) .	زيوت الغاز الخفيفة
الأندروكربونات بين ١٨ - ٢٥ ذرة كربون في الطول .	زيوت الغاز الثقيل وزيوت التشحيم الخفيفة
أندروكربونات بين ٢٦ - ٣٨ ذرة كربون في الطول . مركبات عديدة الحلقية الثقيلة .	مواد التشحيم الأسفلت

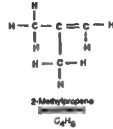
* المصدر : Nyer and Skladany , 1989 .

(a) Aliphatic Hydrocarbons

(1) Alkanes (C_nH_{2n+2})



(2) Alkenes (C_nH_{2n})



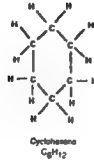
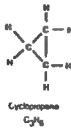
(3) Alkynes (C_nH_{2n-2})



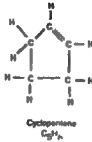
شكل (٢-٨) : تراكيب الألدروكربونات . الألدروكربونات عبارة عن قسم المركبات العضوية التي تتكون من الكربون والهيدروجين . توجد ثلاثة مراتب أكبر من الألدروكربونات الأليفاتية ، الألدروكربونات والحلقية للطبقية والألدروكربونات العطرية . الألدروكربونات الأليفاتية (A) عبارة عن سلاسل مستقيمة أو مقعرة من ذرات الكربون مع ألدروكربونات كافية لتوفير تكافؤ ذرات الكربون . الألدروكربونات الأليفاتية تنقسم إلى تحت أقسام : الكانات (a.1.) والكينات (a.2.) والالكين (a.3.) اعتماداً على وجود روابط ثنائية وثلاثية داخل سلسلة الكربون .

١. الألدروكربونات الأليفاتية بوجه عام أسهل في الانهيار عن المركبات العطرية .
٢. الألدروكربونات الأليفاتية ذات السلسلة المستقيمة أسهل في الانهيار عن الألدروكربونات ذات السلسلة المتشعبة . إدخال التفرع في جزيء الألدروكربون يحول دون الانهيار الحيوي .
٣. الألدروكربونات المتشعبة أكثر سهولة في الانهيار عن الألدروكربونات غير المتشعبة . وجود روابط الكربون - كربون الثنائية أو الثلاثية تحول دون الانهيار .

(1) Cycloalkanes (C_nH_{2n})



(2) Cycloalkenes (C_nH_{2n-2})



(3) Cycloalkynes (C_nH_{2n-4})

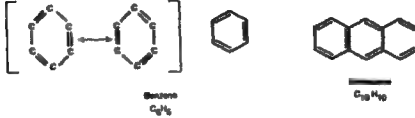


شكل (٢-٦-١) : تركيب الألدروكربونات . الألدروكربونات الحلقية (b) تتميز بوجود تركيب حلقى كربوني. كما في الألدروكربونات الأليفاتية فإنها تقسم إلى سيكلوكانات (b-1) وسيكلوكانات (b-2) وسيكلوكانين (b-3) .

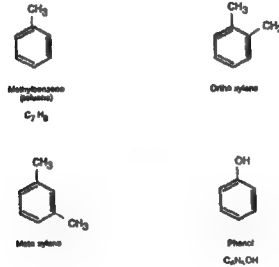
٤. الألدروكربونات الأليفاتية ذات السلسلة الطويلة أكثر سهولة في الانهيار عن الألدروكربونات ذات السلاسل القصيرة . الألدروكربونات ذات أطوال السلاسل أقل من ٩ ذرات كربون يصعب انهيارها بسبب سميتها على الكائنات الدقيقة . بعض الكائنات الدقيقة الخاصة (التي تتغذى على الميتان) تستطيع هدم هذه الألدروكربونات قصيرة السلاسل الكربونية . طول السلسلة المناسبة للانهيار الحيوي تتراوح ما بين ١٠ وحتى ٢٠ ذرة كربون .

(c) Aromatic Hydrocarbons

(1) Unsubstituted



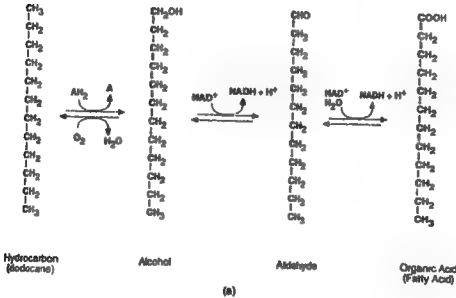
(2) Substituted Aromatic Compounds



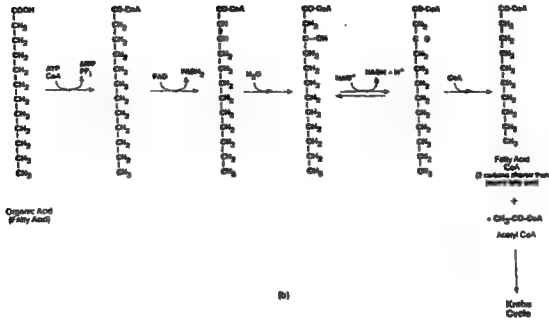
شكل (٢-٦-٢): تركيب الألدروكربونات . الألدروكربونات (c) تتميز بوجود واحد أو أكثر من الحلقات ذات ذرات الكربون الستة المثبتة المركبات العطرية غير الإحالية تشمل البنزين والألدروكربونات عديدة العطرية مثل الأنتراسين (c-1) . بالإضافة إلى ذلك عدد المركبات العطرية الإحالية (c-2) تعتبر ملوثات هامة .

الألكانات ذات السلاسل المستقيمة تنهار أولاً من خلال أكسدة مجموعة الميثيل الطرفية يتبعها انقسام الجزيء بين ذرة الكربون الثنائية والثالثة في السلسلة (الانقسام أو الكسر بيتا β cleavage) . هناك مسارات أخرى مثل الأكسدة تحت الطرفية بواسطة إنزيمات المونوكسجيناز التي توجد في بكتريا بيسدوموناس ميتانيكا وهذا مسجل . الأشكال (a-٧-٢) ، (b-٧-٢) توضح الهيكل الألدروكربون بواسطة أكسدة مجموعة الميثيل

الطرفية . التفاعل الابتدائي في التحليل يتضمن الإضافة المباشرة للأكسجين للكربون الطرفي في الألدوكربون . أن هناك ضرورة لوجود الأكسجين الجزئي حتى يحدث التفاعل . التفاعل يعمل بواسطة قسم من الإنزيمات يطلق عليه لوكسيجينيز . إضافة الأكسجين للكربون الطرفي يؤدي إلى تكوين الكحول الأولي والذي يتأكسد لاحقاً إلى الأدهيد المقابل وفي النهاية إلى حامض مكوناً حامض دهني . في النهاية يحدث كسر لجزيئين من السلاسل الطويلة الكربون من الحمض الدهني مكوناً المادة الوسطية (الأميناتيل - مرافق إنزيم A) والذي يستطيع دخول مسارات التمثيل المرخزية والألدوكربون ذات السلسلة الطويلة C_{n-2} . التكرار المتتابع لهذه السلاسل من التفاعلات تؤدي إلى أكسدة كاملة لجزيء الألدوكربون .



شكل (٧-٨) : تحليل مركبات n -لكانات . (a) سلسلة مستقيمة (n) أو الكانات المادية تظهر في الشائع بواسطة الأكسدة الابتدائية لمجموعة الميثيل الطرفية (ك ن^٢) إلى حمض دهني عضوي . الأكسدة الابتدائية تكون نتيجة تفاعل ثلاثة خطوات وتفاعل وفيها يبدأ الألدوكربون بالأكسدة كي يكون تحول وبعد ذلك يتأكسد الكحول إلى الأدهيد وفي النهاية يتحول الأدهيد إلى حمض عضوي (دهني) . الأكسجين الجزئي (O_2) مطلوب للتفاعل الأول في هذا التتابع .



شكل (٢-٨) : تابع انهيار الالكانات العادية n-alkanes . (b) الحوض الدهني المتكون بهمار حينئذ عبر مسار التمثيل المعروف بالأكسدة - بيتا حيث تنقسم وحدتي كربون بالتتابع من الجزئية مما يؤدي إلى تكوين الأسيتيل - مرافق إيزيمي A وجزئية الأسيتيل - مرافق إيزيمي A الدهني وفيه ذرتي كربون تقصر من الجزئية الأصلي . الأسيتيل - مرافق الإيزيمي A يمكن أن يمثل لاحقاً عبر دورة كريس . جزئية الأسيتيل - مرافق الإيزيمي A يحمل كوسيط للأكسدة الإضافية لللاحقة بيتا .

وجود التفرع داخل جزئية الالكان يمنع حدوث تفاعلات الكسر β ويجعل الجزئية مقبوم أو عديد للانهيار الحيوي refractory . بعض الالكانات عالية التفرع مثل برستان (١٤,١٠,٦,٢ - تترا ميثيل بيتا ديكان) شديدة المقاومة للانهيار بفعل الكائنات الدقيقة ومن ثم تستخدم كمعوقات أو كدلائل في دراسات الانهيار الحيوي ولو أن الدراسات الحديثة أثبتت أن هناك مسارات يمكن أن يحدث بواسطتها أكسدة الالكانات المتفرعة . كمثال ما وجدته الباحثان رونتان وجيوستي من حدوث أكسدة مباشرة لذرة للكربون الثالثة مما يؤدي إلى انهيار الالكانات المتفرعة .

أكسدة الأيدروكربونات الأليفاتية غير المشبعة ليست في تصاق مع انهيار الالكانات . لقد ركزت معظم الدراسات التي أجريت على انهيار الألكين على الجزيئات التي تحتوي رابطة زوجية في الوضع C-1 . لا يعرف إلا القليل عن مسارات انهيار الجزيئات مع

العلاقات الزوجية الداخلية . وجود الرابطة الزوجية في الوضع C-1 على الجزء تسمح بحدوث ميكانيكيات متعددة الهجوم وكذلك طرق عديدة لانتهار الاكثار داخل الكائن وهذا ما نؤكد منه .

الدليل على الانتهاء اللاهوائي للاندروكربونات الأليفاتية غير قاطع equivocal . ولو أن الانتهاء اللاهوائي للاندروكربونات الأليفاتية سجلت فإنها تعتبر بوجه علم ذات أهمية محدودة في انهيار الاندروكربونات البترولية في البيئة الطبيعية .

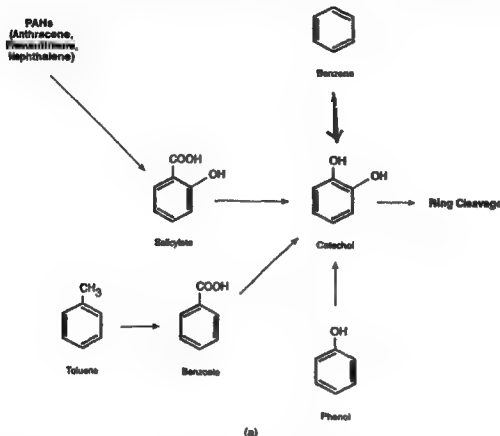
الاندروكربونات العطرية مثل البنزين والتولوين والايثيل بنين والزيلينات وجدت سائدة في مكثفات البترول الخفيفة مثل الجازولين ولو أنها قد توجد بكميات ضئيلة للغاية في أي نوع من منتجات البترول . بالإضافة إلى ذلك فإن هذه المركبات تستخدم على نطاق واسع كمذيبات صناعية ومواد وسطية في إنتاج الكيميكالات . هذه المركبات ذات ذوبان نسبي في الماء (١٧٨٠ جزء في المليون على درجة ٢٠°م مع البنزين كمثال) ومن ثم يمكن أن ينتقل بعيداً عن مواقع الانتشار مما يؤدي إلى تلوث كبير للتربة والماء الأرضي . بالإضافة إلى ذلك وبسبب الحجم الجزيئي الصغير لها وكذلك نقطة الغليان المنخفضة فإن هذه المركبات يمكن أن تتطاير على درجات حرارة البيئة ومن ثم قد تصبح مصدر لتلوث الهواء والأرض والماء الأرضي . الاندروكربونات العطرية عالية السمية كما أن لها تأثيرات طفرية ومسرطنة .

الانهيار الهوائي للاندروكربونات العطرية بواسطة البكتيريا عرفت أولاً في بداية التسعينيات . منذ هذه الدراسات الرائدة قام العديد من الباحثين بفحص الكيمياء الحيوية ووراثية الاندروكربونات العطرية وعلاقتها بالانهيار . أظهرت هذه الدراسات أنها قابلة للانهيار الهوائي بشكل عريض بين أجناس البكتيريا والفطريات . يوجد عدد كبير من المسارات التي يمكن أن تستخدم بواسطة البكتيريا في انهيار المركبات العطرية .

البنزين ينهار من خلال التحول أولاً إلى الكاتيكول أو البروتوكاتيكولات (الشكل ٢ -٨-٢، ٨-٨). الأتوية العطرية في هذه المركبات تفتح تبعاً بواسطة واحد أو اثنين من المسارات . الانقسام الأورثو (مسار ٣-لوكسد أنييات) أو مسار الانقسام ميتا . الأشكال ١-٢، ١٠-٢ . تلخص هذه المسارات .

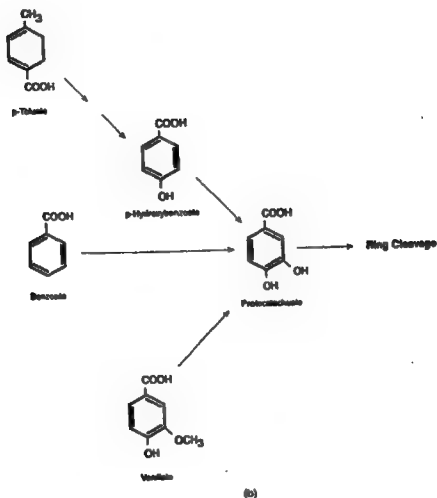
مسار الأورثو يتضمن كسر الأتوية العطرية للكاتيكول أو البروتوكاتيكولات بين مجموعتي الإندروكسيل. هذا يؤدي إلى تكوين الميوكينات والميوكونولات والكتونولات والتي تمثل إضافة إلى ٤-أوكسولانثينين لينول - لاكتون ثم بيتا - كيتولانثينين . في النهاية ينتج التمثيل ناحية المواد الوسطية لدورة كريس وهو الأسيتيل - مرافق إيزيمي A . في انقسام

الميتا من جهة أخرى يحدث انقسام ابتدائي للحلقة بجوار مجموعتي الأيدروكسيل مكونة ٢ -هيدروكسيل ميوكونيك سمي الذهب كمنتج انقسام ابتدائي للحلقة . التمثيل اللاحق يؤدي إلى تكوين البيرونات والفورمات والأسيتالدهيد والتي تدخل في دورة كريس .



شكل (٢-٨-٤) : الأيضات الأبتدائية للبزين . تحت الظروف الهوائية فإن معظم المركبات العطرية (البزين والبنزيات الإحالية) تتحول إلى كاتيكول (a) أو بروتوكاتيكوات (b) قبل الانقسام التأكسدي للحلقة . المسارات الأخرى مثل مسارات الهوموجينيئات والجنينيئات قد تحدث (غير موضحة) ولو أن هذه غير شائعة كتحويلات ابتدائية إلى كاتيكول والبروتوكاتيكوات .

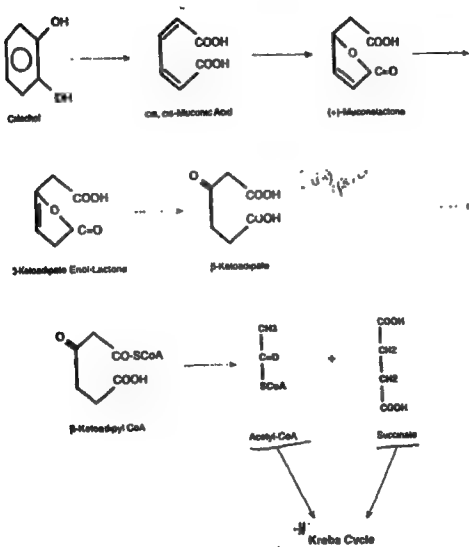
في مسارات الانقسام أورتو وميتا فإن التفاعل الأبتدائي للمسار تتضمن بالإضافة المباشرة للأكسجين إلى السلسلة العطرية لكسر الكاتيكول أو البروتوكاتيكوات . هذه التفاعلات تحفز بواسطة مجموعة من الإنزيمات يطلق عليها أوكسيغينازيس . الأكسجين الجزيئي يعمل كمصدر للأكسجين لهذه التفاعلات لذلك فإن انهيار المركبات العطرية بواسطة هذه المسارات يكون هوائي إجبارياً مع الأكسجين الذي يعمل كمستقبل طرفي للإلكترون ومادة متفاعلة في تمثيل المركبات العطرية .



شكل (٢-٨-ب) : تتبع : الانتهار الابتدائي للبنزين

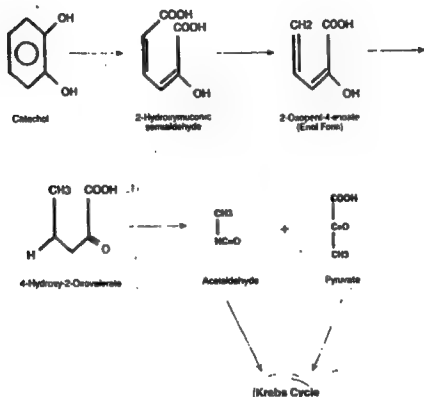
البنزينات إحلالية الأكليل (تولوين والاثيل بنزين) تتأكسد بداية باستخدام واحد من مسارات مختلفة متعددة. إذا كان الهجوم الأولي على الحلقة العطرية الكيل كاتيكولات تتكون أو نكسوت والتي يمكن أن تنقسم باستخدام أي من مسارات الانقسام لورثو أو ميتا كما نوقش قبلًا. إذا حدثت أكسدة لمجموعة الأكليل في البداية ومع هذا تتكون الأحماض الكربوكسيلية العطرية. كمثال فإن الأكسدة الابتدائية لاحتلات الأكليل للبارا-زيلين تؤدي إلى تكوين حامض التولوين. هذه الأحماض الكربوكسيلية العطرية تتحول إلى هوموجينيسات أو جينيسات. انقسام الخلية العطرية تحدث تبعاً مع الانتهاء النهائي إلى مواد وسطية مثل الفورمات والأسيتو أسيتات والتي يمكن أن تتغذى في دورة كربس. لقد

استعرض 1988، Fibson المسارات الكبرى من التمثيل الغذائي للمركبات العطرية مثل النواوين .



شكل (٢-٩) : تقسيم الحلقة العطرية - تقسيم الأورثو . الحلقة العطرية للكيتوكول تفتح نتيجة لإدخال الأكسجين الجزيئي في تركيب الحلقة . التقسيم الأثوية العطرية تحدث بين ذرتي الكربون اللتان يحملان مجاميع الألدوكسيل . الأستيل - مرافق إيزيمي A والمكسيدات تنتج نتيجة تقسيم الحلقة ويمكن أن تتأكسد إنشغافياً عبر دورة كريس ونظام نقل الإلكترون . يوجد كذلك مسار مشابه لتقسيم الأورثو للهروكاتيكويات .

حتى وقت حديث اعتبرت عمليات التمثيل الميكروبي للمركبات العطرية إنها محدودة على البينات الهوائية . في خلال الفترة سنوات الأخيرة أظهرت الدراسات العديدة مقدرة الكائنات النسيقة اللاهوائية على انهيار هذا القسم من المركبات . الجدول (٢-٤) يلخص بعض المركبات العطرية التي يحدث لها انهيار لاهوائي . العديد من هذه الدراسات استخدمت مزارع غنية لمجاميع الميكروبات المخلوطة . لذلك فإنه بينما الانهيار اللاهوائي يمكن أن تحدث مع هذه المزارع فإن مسارات التمثيل الواقعية المستولة ليست معروفة بشكل تام كما هو الحال مع الدراسات التي استخدمت المزارع النقية للكائنات الهوائية التي تحدث الانهيار . هذا لا يعنى عدم مصداقية وواقعية الدراسات اللاهوائية حيث أن النتائج أظهرت أنه في العديد من الحالات قد يكون الانهيار اللاهوائي تكون نتيجة لأنشطة المجموع الميكروبي .



شكل (٢-١٠) : انقسام الحلقة العطرية - انقسام المينا . كما في حالة مسار انقسام الأورثو يتم فتح الحلقة العطرية نتيجة لإختلال الأكسجين الجزيئي في تركيب الحلقة . انقسام الحلقة العطرية يحدث بين الكربون الألدوكسيلي والكربون المجاور غير الاحلالي . المنتجات النهائية في هذا المسار هي الأسيتالدهيد .

الانتهيار اللاهوائي للمركبات العطرية لتضخ حدوثه تحت ظروف فقد النترة ،
اختزال السلفات وتكوين الميثانوية methanogenic بالإضافة إلى ذلك تضخ أن أيون
الحديدك وأكسيد المنجنيز تعمل كمستقبلات الكترونية بديلة للانتهيار اللاهوائي للمركبات
العطرية . مستقبل الإلكترون الطرفي المستخدم لتفاعلات الانتهيار سوف تعتمد على
ظروف الاختزال بدرجة كبيرة للبيئة . الجدول (٢-٥) يلخص ظروف الاختزال المناسب
للمصليات الميكروبية المختلفة .

جدول (٢-٤) : الانتهيار اللاهوائي للمركبات العطرية .

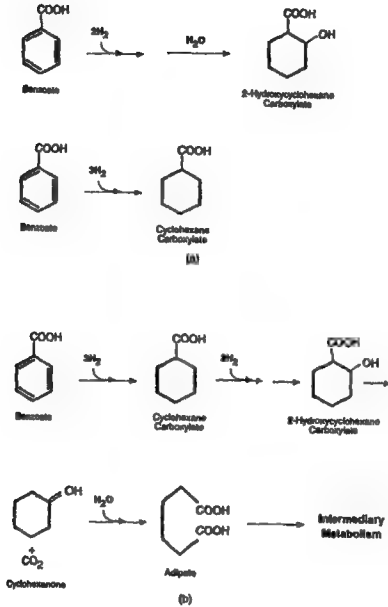
Compound	Organism	Culture conditions	
Benzoate	<i>Pseudomonas stutzeri</i>	Denitrifying	فقد النترة
	<i>Desulfonema magnum</i>	Sulfate reducing	اختزال السلفات
	Not identified	Methanogenic	تكوين الميثان
Catechol	Not identified	Methanogenic	تكوين الميثان
	<i>Dseulfobacterium catecholicum</i>	Sulfate reducing	اختزال السلفات
<i>p</i> -Cresol	Mixed culture	Denitrifying	فقد النترة
	Not identified	Sulfate reducing	اختزال السلفات
	Not identified	Methanogenic	تكوين الميثان
Phenol	Not identified	Denitrifying	فقد النترة
	Not identified	Sulfate reducing	اختزال السلفات
	<i>Dseulfobacterium catecholicum</i>		
Toluene	Not identified	Methanogenic	تكوين الميثان
	Mixed culture	Denitrifying	فقد النترة
	Not identified		
<i>o</i> -Xylene	Mixed culture	Methanogenic	تكوين الميثان
	Mixed culture	Denitrifying	فقد النترة

جدول (٢-٥) : جهد الاختزال المناسب للتمثيل الميكروبي .

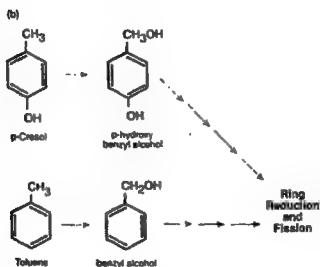
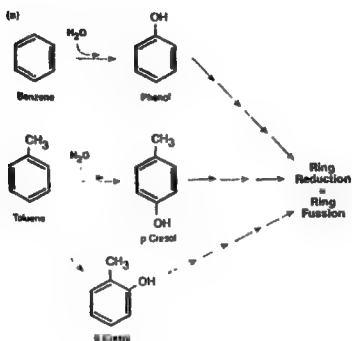
نوع التمثيل	متطلبات الأكسجين للميكروبات المشتركة	جهد الاختزال (mv)
التنفس الهوائي	هوائي	٥٠٠ - ٧٠٠
فقد النترنة	اختياري	٣٠٠
اختزال السلفات	لاهوائي إجباري	٢٠٠ -
تكوين الميثان	لا هوائي إجباري	٢٠٠ -

تمت الظروف اللاهوائية فإن الخطوات الابتدائية للانهيار العطري تختلف من تلك التي وجدت في مسارات الانهيار الضوئي . الخطوة الابتدائية في تنبغات الانهيار العطري تتضمن إدخال الأيدروجين hydrogenation على حلقة البنزين . هذه الهدرجة تعمل على فقد ثبات destabilize تركيب الحلقة العطرية . عندئذ تنقسم الحلقة خلال تفاعل الهدرجة وخلالها يرتبط الأكسجين لتركيب الحلقة . انقسام الحلقة ينتج إندروكربونات أليفاتية والتي يحدث لها تمثيل إلى مواد وسيطة دورة كربس عبر البيتا - كسدة . الشكل (٢-١١) يوضح تتابع التفاعل لانقسام البنزوات . من الضروري ملاحظة أن الانهيار اللاهوائي يعمل الماء كمصدر للأكسجين في تفاعلات التمثيل على عكس الانهيار اللاهوائي حيث الأكسجين الجزيئي من المواد المتفاعلة الضرورية .

بالإضافة إلى ميكانيكية الاختزال التي ذكرت أعلاه فإن الأبحاث الحديثة أظهرت أنه في بعض الحالات خاصة مع الجزيئات التي تحتوي على الاحلالات السالبة للالكترونات على الحلقة العطرية (مثل البنزا - كريسول) كتفاعل كسدة ابتدائي يحدث . في هذه الحالة فإن المركب العطري الاحالي يتأكسد إلى الكحول المقابل الذي يفقد الأيدروجين إلى الألاهيد والهامض (الشكل ٢-١٢) . الأكسجين المطلوب لهذا التفاعل الابتدائي يشتق من الماء .



شكل (٢-١١) : التمثيل الألاهوتي للمركبات العطرية : التحولات الابتدائية الاختزالية . (a) الجزيئات والمركبات المرتبطة يمكن أن تختزل إلى المركبات الألاحقية المقابلة تحت الظروف الهوائية واللاهوائية . يلاحظ أنه على العكس التحولات الابتدائية للمركبات العطرية تحت الظروف الهوائية حيث لا يشترك الأكسجين الجزيئي . (b) مسار الاختزال للاثياري البنزوات بواسطة نوع ميراكسيلا . ليست كل الوسائط موضحة يلاحظ أن الأكسجين في المسار يشتق من الماء وليس الأكسجين الجزيئي .



شكل (٢-١٧) : الانهيار اللاهوائي للمركبات العطرية : التحولات التأكسدية الابتدائية . يصاحب الأكسدة بدئية خلال إضافة مجموعة الأندروكسيل لمشقة من جزيء من الماء . الأكسدة تحدث إما من خلال (a) إضافة مجموعة الأندروكسيل إلى النواة العطرية أو (b) أكسدة إحلال الميثيل على التركيب العطري . في كلا الحالتين ينتج الكحول العطري . هذا يتحول بالتبعية إلى الألهيد العطري وبدئية إلى الحامض العطري قبل اختزال الحلقة وتتكرر لتكوين المنتجات الأليفاتية . يلاحظ أنه في كل الحالات أن الأكسجين المضاف في الجزيء نشق من الماء وليس من الأكسجين الجزيئي .

المركبات العطرية عديدة الحلقة :

: polyaromatic hydrocarbons العطرية عديدة الحلقات

المركبات العطرية عديدة الحلقات يطلق عليها كذلك الأيدروكربونات عديدة الحلقات (PAH's) وكذلك المركبات العطرية متعددة النواة polynuclear aromatics وتختصر (PNA's) التي تحتوي على اثنين أو أكثر من الحلقات العطرية المنمنجة . الشكل (٢-١٣) يوضح بعض المركبات الأيدروكربونية PAH's الشائع وجودها في الملوثات البيئية . توجد في كميات صغيرة في المنتجات البترولية الثقيلة مثل زيوت الوقود والزيوت الخام كما أن الأيدروكربونات عديدة الحلقات تعتبر المكون الأكبر في الكريوزوت . لقد حدث تلوث مكثف بهذه المركبات من جراء استخدام الكريوزوت في حفظ الأخشاب . في دراسة عن تلوث الماء الأرضي في مواقع معاملة الأخشاب أشار الباحثان Rosenfeld and Plumb, 1961 إلى وجود مركبات PAH's مثل اسينانثين والفلانثين والبنزانثين والفلوراثنين والانتراسين فيما يزيد عن ٢٠% من المواقع المختبرة . كذلك تم الكشف عن PAH's إيسلافية مثل بنزو (لغا) انتراسين ، كريسين ، اسينانثين وبنزو (بيتا) فلورانثين والمركب بنزو (لغا) بيرين عند مواقع معالجة الخشب ولكن كانت بتكرارية تواجد أقل . تلوث الأراضي والمياه الأرضية بمركبات PAH ذات أهمية واهتمام خاص لأن العديد من هذه المركبات ما هي إلا مسرطنات معروفة أو ذات شك في إحداثها للسرطانات .



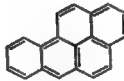
Naphthalene



Phenanthrene



Pyrene



Benzo[a]pyrene

شكل (٢-١٣) : تركيب الأيدروكربونات عديدة العطرية الشائعة . هذه الأيدروكربونات عبارة عن مركبات تتكون من اثنين أو أكثر من الأنوية العطرية المنمنجة . المركبات ذات الأربعة أو الخمس حلقات عطرية (بيرين ، بنزو "لغا" بيرين وغيرها) مركبات تقاوم بشكل تقليدي الانهيار الحيوي ولو أن هناك تقارير تشير إلى أن المزارع الميكروبية قادرة على تحويل هذه المركبات .

لقد اتضح حدوث انهيار للمركبات ذات الحلقتان العطريتان أو الثلاثة حلقات (مثل النفثالين والانتراسين والفينانثرين) بشكل عريض بواسطة البكتريا الهوائية . كما هو الحال مع الانهيار الهوائي للمركبات وحيدة الحلقة العطرية والتي نوقشت قبلاً فإن انهيار مركبات PAH يتضمن إدخال الأكسجين الجزيئي في تركيب الحلقة مع إنتاج مواد وسطية في النهاية تدخل في دورة كربس .

حساسية مركبات PAH's للانهيار الميكروبي يرتبط عكسياً بعدد الحلقات الموجودة في المركب . لذلك فإن النفثالين أكثر سهولة في الانهيار عن الانتراسين أو الفينانثرين . في جزئية وجد أن نقص انهيار مركبات PAH's ذات الثلاثة أو الأربعة والخمس حلقات يرجع إلى الذوبانية المنخفضة في الماء ومن ثم قلة التيسر الحيوي لهذه المركبات .

الطرق التقليدية لعزل وزراعة الكائنات الدقيقة تعتمد على وجود مصادر الكربون الذاتية . برغم هذه الصعوبات تمكنت الدراسات الحديثة من التأكيد على وجود البكتريا الهوائية عضوية التغذية سواء كانت في مزارع نقية أو في تجمع كبير consortia القادرة على هضم غالبية مركبات PAH's ذات الوزن الجزيئي العالي . كمثال أشار Mueller وآخرون عام ١٩٨٩ أن مجتمع خليط من الميكروبات يحتوي على سبعة سلالات بكتيرية متميزة مورفولوجياً قادرة على هضم الفلورو أنتراسين والبيرين . ليس هناك شك في أن خليط مجتمع الميكروبات هام في انهيار معقد من مخاليط PAH's (مثل الكريوزوت) عند المواقع الملوثة . الجدول (٢-٦) يلخص الانهيار البكتيري لعدد من مركبات PAH's المختارة .

الانهيار الحيوي للأيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات تحت ظروف لاهوائية شديدة غير مؤكدة . حديثاً ولو أن Mihelcic and Luthy عام ١٩٨٨ أشاروا إلى أن انهيار النفثالين يحدث تحت ظروف غير النترية ولو أن انهيار النفثالين أو الانتراسين وجد تحت ظروف لاهوائية (اختزال السلفات أو الميثانوجينية) على العكس فإن الناقل الذي يحتوي على احلال مجموعة الأيدروكسيل ينهار تحت ظروف عدم النترية أو الظروف اللاهوائية . لذلك فإن وجود احلالات الأيدروكسيل قد تجعل المواد العطرية عديدة الحلقات حساسة للانهيار اللاهوائي .

جدول (٢-٦) : الاختيار الهوائي للأيديروكربونات العطرية عديدة الحلقات المختارة .

Compound	No. of rings	Microorganism(s)	Reference
Naphthalene	2	<i>Rhodococcus sp.</i>	56
		Soil microorganisms	85,86,129
		<i>Marine pseudomonas</i>	123
Anthracene	3	Soil microorganisms	75
		Marine microorganisms	18
Acenaphthene	3	Soil microorganisms	129
Fluorine	3	Soil microorganisms	138
Phenanthrene	3	Estuarine enrichments	57
		Soil microorganisms	138,49
Fluoranthene	4	Soil microorganisms	129
Pyrene	4	Soil microorganisms	128,129
		<i>Mycobacterium sp.</i>	61
		<i>Rhodococcus sp.</i> UWI	127
Benzo(a)anthracene	4	Soil microorganisms	76,85,86
Benzo (a)pyrene	5	Soil microorganisms	76,82,129
		Estuarine microorganisms	113

بالإضافة إلى انهيار البكتيري فإن الكائنات الدقيقة سوية النواة eukaryotic مثل الفطريات والطحالب معروف عنها أنها تقوم بتحويل وانهيار مركبات PAH's تحت الظروف الهوائية . ميكانيكية أكسدة PAH's في الفطريات والكائنات سوية النواة تختلف في الأساس عما هو الحال مع النظم البكتيرية حيث تتضمن تقليديا تتابع تفاعل يطلق عليه تحول NIH shift في المراحل الابتدائية من التحول . الانهيار بالفطريات لمركبات PAH's تتراوح من اثنين إلى خمسة حلقات (ثلاثين بنزو "لقا" بيرين) وكذلك البنزين والبنزينات الاحلالية (مثل الفينول) ثبت حدوثه ولو أن دور الفطريات في انهيار PAH's في البيئة الطبيعية غير واضح .

مجموعة من الفطريات الشائعة وهي فطريات العفن الأبيض معروف عنها المقدرة الكبيرة على انهيار الحوي المرتبط بإنتاج الإنزيمات المشتركة في انهيار الحوي الجنين . الكائنات الحية هذه مثل *phanerochaete chrysosporium* تنتج عائلة من الإنزيمات تسمى لجنين بيرووكسيداز أو لجنينيز . إنتاج إنزيمات لجنينيز بواسطة فطريات العفن الأبيض تعتمد على الحالة الغذائية للكائن والظروف الملائمة تحت ظروف محدودة المواد المغذية غير المضوية (جميع النتروجين N starvation) . انهيار اللجنين يمثل تنوع من التمثيل الثانوي للفطريات ومن ثم تعتمد على وجود وسيط النمو الأولي مثل الجلوكوز أو السليلوز . للجنينيز تحفز انهيار الابتدائي للتركيب العطرية في اللجنين

للجنين عبارة عن جزيء غاية في التعقيد والتباين لذلك تم فهم أن الإنزيمات التي تشارك في انهيار اللجنين تظهر تخفيض قليل للمواد الوسيطة . بسبب وكنيجة لهذه التخصصية المنخفضة فإن إنزيمات لجنينيز تكون قادرة كذلك على تحفيز الأكسدة الابتدائية للأشوية العطرية في مركبات PAH's . لقد أوضح الباحث ١٩٨٩ أن *phanerochaete chrysosporium* ذات مقدرة على هدم العديد من الايدروكربونات العطرية عديدة الحلقات التي توجد في زيت الأثراسين وفي مشتقات قار الفحم . بناء على اختفاء مركبات PAH's من وسط المزرعة الابتدائية تم الاستنتاج بأن انهيار ٢٢ مركب من PAH's مختلفة ترجع إلى الأنشطة التمثيلية للفطر . لقد أشار الباحث Sanglard وآخرون ، ١٩٨٦ أن هذا الفطر قادر كذلك على معننة البنزو (لقا) بيرين ولو أن المواد الوسيطة في هذا المسار لم تحدد بعد . لقد وجد نفس الباحث عام ١٩٩١ دليل يوضح أن الأكسدة الابتدائية للفينانثرين (وربما مركبات PAH's أخرى) لا تعتمد بشكل إجباري على وجود إنزيمات لجنينيز فقط . لذلك تم اقتراح أن أنشطة فطريات الأكسدة الأحادية

"مونوكسجينيز" والايوكسيد هيدروليزيس تعمل على تحفيز التكوين الابتدائي لأكاسيد أريل PAH غير القابلة والتي يحدث لها عملية المشابهات المتتابعة إلى الفينولات أو يحدث لها ماقية لتكوين الترانس ديهيدرونيولات .

الهالوكربونات الأليفاتية الهالوجينية Halogenated aliphatic hydrocarbons

الهالوكربونات الهالوجينية تستخدم على نطاق واسع كمذيبات صناعية ومادة مائعة للتشحيم degreasers . هذه المركبات عبارة عن هالوكربونات حلالية حيث يتم فيها إحلل ذرة أو أكثر من الهيدروجين بالهالوجين وفي الغالب يكون كلورين الشكل (٢-١٤) يوضح بعض من الهالوكربونات الهالوجينية ذات الأهمية البيئية . تلوث البيئة بهذه المركبات يحدث بشكل عريض هذه الأيام . أظهرت الدراسات الحديثة أن مركب تراكيلورواثيلين (TCE) كمثال هو الملوث الأكثر شيوعاً في الماء الأرضي .

الهالوكربونات الهالوجينية تنهار وتهدم تحت الظروف اللاهوائية والهوائية . في الظروف اللاهوائية فإن الإثهار يحدث خلال عملية يطلق عليها فد الكلورة الاختزالية reductive dechlorination . في هذه العملية يتم إزالة ذرات الهالوجين تبعاً من الجزيء ويتم إحللها بالهيدروجين . في هذا النوع من التفاعلات فإن الهالوكربونات الهالوجينية تستخدم كمستقبل للإلكترون وليس كمصدر للكربون . لذلك فإن فقد الكلورة الاختزالية يمكن أن تحدث في وجود مصادر مناسبة من الكربون للنمو الميكروبي .

تتحد الهالوجينات يعتمد على القدرة الاختزالية للجزيء والتي تحدد أولاً بواسطة شدة الرابطة الهالوجين - الكربون . كلما زادت شدة الرابطة كلما قل إزالة الهالوجين . شدة الرابطة تعتمد على كلا نوع وعدد ذرات الهالوجين الموجودة ودرجة تشبع الجزيء الهالوجيني . بوجه عام وجد أن لحالات البرومين والأيودين التي فيها شدة رابطة منخفضة عن الكلورين يسهل إزالتها . روابط الفلورين - كربون لها شدة رابطة عالية ومن ثم يصعب إزالتها بالمقارنة بذرة الكلورين . كلما نقصت درجة تشبع الجزيء كلما زادت شدة الرابطة . لذلك فإن المركبات المشبعة (الكثبات) تكون في العادة أكثر حساسية لفقد الهالوجينية الاختزالية عما هو الحال مع المركبات غير المشبعة (الكينات والكايينات) .



Tetrachloroethene
(PCE)



Trichloroethene
(TCE)



Cis-1,2-dichloroethene
(cis-DCE)



trans-1,2-dichloroethene
(trans-DCE)



Vinyl Chloride
(VC)



1,1,1-Trichloroethane
(TCA)



1,2-Dichloroethane
(1,2-DCA)



1,1,2-Trichloroethane
(1,1,2-TCA)



Carbon Tetrachloride
(CT)



Chloroform
(CF)



Methylene Chloride

شكل (٢-١٤) : الأيدروكربونات الكلورية . لقد استخدمت هذه المركبات على نطاق واسع كمذيبات صناعية

حتى أوائل الثمانينيات لم يكن يعتقد بحدوث انهيار حيوي للثلاثيات المكلورة مثل بيركلورواتيلين (PCE) والترايكلورواتيلين (TCE). لقد كان Bouwer وآخرون (١٩٨١) وكذلك Bouwer and McCarty (١٩٨٣) من أوائل الباحثين الذين أشاروا إلى أن التحولات الحيوية لهذه المركبات لا تحدث فقط ولكنها تحدث بمعدل أسرع عما يحدث مع التحولات اللاحيوية. لقد أشاروا إلى أن مجموع الميكروبات يزداد على تحت ظروف تواجد الميثان مع الفلات كمصدر للكربون حيث يقوم بتحويل الكربون ١ ، ٢ للكربون الهالوجيني (TCE ورابع كلوريد الكربون و ١،١،١-TCF) إلى ثنائي أكسيد الكربون والميثان رابع كلوريد الكربون فقط هو الذي يتحول باستخدام المقويات التي تعمل تحت ظروف فقد النترة. فقد الكلورة الاختزالية التي تعال حيويًا اقترحت كواحدة من الميكانيكيات المسؤولة عن هذه التحولات ولو أن المسار الحقيقي للتحول مازال غير واضحاً. منذ هذه الملاحظات الابتدائية أجريت دراسات عديدة التي أكدت مقدرة الميكروبات اللاهوائية على تحويل الكربونات الهالوجينية على نرتي الكربون ١ ، ٢ . الجدول (٧-٢) يلخص هذه المركبات .

في البداية كان يعتقد أن تحول والتهيار المركبات الأليفاتية الهالوجينية ذات محدودة للكائنات اللاهوائية . حديثاً تأكد أن مجاميع عديدة من الكائنات الدقيقة تقوم بهدم المركبات الأليفاتية الكلورينية هوائياً خاصة TCE. لقد أشار Wilson and Wilson (١٩٨٥) إلى انهيار المركبات الأليفاتية للكلورينية في الأراضي المعرضة إلى الميثان أو الغاز الطبيعي. بسبب أن التعرض المسبق للعينات إلى الميثان تنشط الانهيار فقد قاموا بالاستنتاج بأن مجموعة خاصة من الكائنات الدقيقة الهوائية مثل مغذيات الميثان methanotrophs هي المسؤولة عن هذه العملية . لقد تمكن الباحث Little وآخرون (١٩٨٨) بعزل البكتريا المؤكسدة للميثان التي تهدم TCE في المزارع النقية . بالإضافة إلى البكتريا المؤكسدة للميثان قام Nelson وآخرون (٨٧ ، ٨٨ ، ١٩٨٩) بعزل سلالة بسيدوموناس (G-4) التي تقوم بهدم TCE في وجود المركبات السكرية مثل الفينول . في النهاية قام Vannelli وآخرون (١٩٩٠) بعزل البكتريا المؤكسدة للأمونيا Nitrosomonas europaea التي تستطيع هدم مركبات الأليفاتية للكلورينية . بوجه عام فإن حساسية للانهيار وجنت ترتبط عكسياً مع عدد ذرات الكلوريد على الجزيء . على خلاف النظم اللاهوائية فإن كلوريد الفينيل وجنت أكثر حساسية للانهيار أو الهدم الهوائي بينما كان مركب نتراكلورواتيلين (PCE) أكثر مقاومة .

جدول (٧-٢) : الانهيار اللاهوائي لبعض الكربونات الهالوجينية الأليفاتية .

Compound	Microorganisms	Reference
Chloroform	Methanogenic enrichment	124
Carbon tetrachloride	Methanogenic enrichment	23,26
	<i>Methanobacterium</i> sp.	39
	<i>Desulfobacterium</i> sp.	39
	<i>Clostridium</i> sp.	45
	Denitrifying enrichment	104
	<i>Pseudomonas</i> (denitrifying)	36
1,2-Dichloroethane (DCA)	Anaerobic consortia	23,24
Dichloromethane (DCM)	Anaerobic consortia	64
	Acetogenic consortia	44
Freons	Denitrifying enrichment	111
1,1,1-Trichloroethane (TCA)	Denitrifying enrichment	111
	Sulfate-reducing enrichment	68
	Methanogenic enrichment	68
	<i>Clostridium</i> sp	45
Trichloroethylene (TCE)	Anaerobic consortia	69
		17
Tetrachloroethylene (PCE)	Methanogenic enrichment	23
		96
		126
Vinyl chloride (VC)	Anaerobic consortia	16

فهم مسارات التمثيل التي تشترك في الهدم الهوائي للمركبات الكلورينية الأليفاتية غير كاملا . الهدم الهوائي للمركبات الكلورينية الأليفاتية تتضمن أكسدة ابتدائية للجزيء . كمثال فإنه تحت الظروف الهوائية فإن مركب TCE يتأكسد إلى الأيبوكسيد قبل الكلورة . يفترض أن هذه الأكسدة تعال بواسطة إنزيمات المونو والداي أوكسيجينيز . هذه هي نفس إنزيمات الأكسجينيز التي تشترك في هدم الأندروكربونات الأليفاتية والعطرية بواسطة الكائنات الدقيقة . وجود الوسيط التمثيلي (ميثان ، تولوين / فينول أو الأمونيا) ضروري لحدوث الهدم . لذلك فإن الهدم الهوائي للكائنات الكلورينية يبدو أنه يتضمن تمثيل مرافق cometabolism للكائنات الكلورينية وهو نتيجة التخصصية المنخفضة لإنزيمات المونو والداي أكسجينيز .

المركبات العطرية الهالوجينية Halogenated aromatic compounds

المركبات العطرية الهالوجينية تمثل مجموعة ضخمة من الكيمائيات العضوية ذات التركيب المرتبطة بالبنزين وجزيئات البنزين الاحلالية مثل التولوين والفينول . الجدول (٢-٨) يلخص معظم المجاميع الهامة بيئيا للمركبات العطرية الهالوجينية . بسبب تنوع هذه المجموعة من المركبات فإن تجميع الدراسات المرجعية عن الكائنات الدقيقة ومسارات التمثيل التي تتضمنها عملية الهدم غير ممكنة .

انهيار المركبات العطرية الهالوجينية يحدث خلال العديد من المسارات التي ذكرت مع المركبات العطرية غير الهالوجينية ، الكلوروبنزينات كمثال تتحول في البداية إلى مشتق الكلوروكاتيكول . الأنوية العطرية تتكسر عندئذ متبوعة بفقد الكلورة في منتجات كسر الحلقة . في بعض الحالات فإنه قد يحدث فقد كلورة لأحماض الكلوروبنزويك حتى قبل أو بعد انقسام الحلقة . المركبات عديدة العطرية الهالوجينية مثل البيفينيل المكثورة تنهار بواسطة كسر الحلقة غير الاحلالية متبوعا بواسطة انهيار الكلوروبنزوات الثلاثية .

ولو أنه تم عزل مزارع نقية من البكتريا ذات مقدرة على هدم العديد من الأندروكربونات العطرية الهالوجينية فإن الانهيار يحدث نتيجة لمجموع الكائنات الدقيقة . كستال وجد Sylvestre وآخرون (١٩٨٥) أن معدنة ٤-كلوروبيفينيل تعتمد على تداخل مجموعتان من البكتريا . المجموعة الأولى تقوم بتحويل ٤-كلوروبيفينيل إلى ٤-كلوروبنزوات بينما تقوم الثانية بمعدنة ٤-كلوروبنزوات إلى ثاني أكسيد الكربون .

الحساسية للهدم مع جميع الأندروكربونات العطرية الهالوجينية تعتمد على طبيعة احلال الهالوجين وعدد الاحلالات ومواقع الاحلالات (تخصص فراغي stereo specificity) . لقد وجد أن مركبات الأندروكربونات الأليفاتية الهالوجينية التي تحتوي

على احلالات البرومين أو الايودين أكثر حساسية للانهيار عن تلك التي تحتوي احلالات الكلوريد وهذه بدورها أكثر حساسية عن الجزيئات التي تحتوي على احلالات الفلورين . الحساسية للانهيار تتناقص في العادة كلما زادت عدد الاحلالات حيث أتضح أن البنثاكلوروفينول وجد حساساً للانهيار الهوائي . في النهاية وحيث أن إيزيمات الديوكسيجين التي تشارك في كسر الحلقة تتطلب وجود اثنين من ذرات الكربون التي تحمل مجموعة ايدروكسيل (لأنقسام الأورثو وهو الميكانيكية السائدة) فإن الكيمياء الفراغية للمركب سوف تلعب دوراً رئيسياً في تحديد حساسيته للانهيار . أي احلال يؤدي إلى سد المواضع النشطة لأنقسام الحلقة سوف يفصل من حساسية المركب للكسر .

الانهيار اللاهوائي للمركبات العطرية الكلورينية مثل الكلوروبنزينات والكلوروفينولات و PCB's يحدث في مجال واسع من البيئات . كما هو الحال مع الانهيار اللاهوائي للايديروكربونات الأليفاتية الهالوجينية فإن الانهيار يحدث بوجه عام خلال تساعات فقد الكلورة الاختزالية وقد وجد أن المركبات ذات الاحلالات العالية تفقد الهالوجينية بشكل أسهل عن المركبات وحيدة الهالوجينية . PCB's وهو خلاط من الأقران congeners وليست مركبات نقية أظهر دليل عن فقد الكلورة الاختزالية خاصة مع الأقران ذات الاحلالات العالية مما يؤدي إلى إغناء الأقران المحتوية على عدد منخفض من الكلورين . وضع ذرات الهالوجين على الجزيء ذات تأثيرات واضحة على انهيار المركب . لقد وجد أن فقد الكلورة الاختزالية تحدث بشكل أفضل عند المواضع لورثو وبارا في مركب PCP . بينما فقد الكلورة في الموضع ميتا أقل تكرارية في الحثوث . على العكس فإن كلورينات الموضع ميتا فقط هي التي تزال من الكلوروبنزوات . من الناحية التقليدية فإن الانهيار ما هو إلا نتيجة لأنشطة مجموع الكثافات الدقيقة عله مع السلالة الفردية . كمثال لقد ناقش Teidje وآخرون (١٩٨٧) مجموع الميكروبيات اللاهوائية من ٩ مجاميع والتي حدث لها إجماع في الحماة حيث قامت بهدم ٣-كلوروبنزوات إلى ثالي أكسيد الكربون والميثان .

غالبية الدراسات التي أجريت على الانهيار اللاهوائي للمركبات العطرية استخدمت المزراع الغنية بالميثان . في الوقت الحالي فإن المعلومات الخاصة بانهيار هذه المركبات تحت ظروف اختزال السلفات مازالت محدودة .

جدول (٢-٨) : المركبات العطرية الهالوجينية .

Class	Example	Sources
Chlorobenzoic acids	2,3,6-Trichlorobenzoic acid	Degradative products of polychlorinated biphenyls; herbicides, plant growth regulators
Chlorobenzenes	Chlorobenzene Pentachloronitrobenzene	Industrial solvents, diluents for PCB's paint solvents, by-products of textile dyeing fungicides
Chlorophenols	2,3,4,6-tetrachlorophenol Pentachlorophenol (PCP)	Antifungal agents, wood preservatives, degradation products of chlorophenoxy herbicides
Chlorophenoxy and chlorophenyl herbicides	2,4-D 2,4,5-T	Herbicides
Phenylamide herbicides	Phenyl ureas	Herbicides
Chlorinated biphenyls	PCB's Aroclors	Dielectric fluids in capacitors and turbines, and hydraulic systems; fire retardants; plasticizers
Chlorinated dioxins and furans	2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin (TCDD)	By-products during the manufacturing of chemicals; pyrolysis of chlorophenol salts, heat exchange fluids, and hydraulic fluids; pyrolysis of PCB's and polychlorinated diphenyl ethers

تقد أشار Haggblom and Young, 1990 أن خمسة من مركبات الكلوروفينولات (٢-كلوروفينول ، ٣-كلوروفينول ، ٤-كلوروفينول ، ٤,٢-كلوروفينول ، ٢,٤-كلوروفينول) تتأمر تحت ظروف لاختزال السلفات . لا توجد حواجز ديناميكا حرارية لانتهيار الايدروكربونات العطرية المكورة بواسطة الكائنات المختزلة للسلفات .

REFERENCES

- Aelion, C.M., C.M. Swindoll, and F.K. Pfaender. 1987. Adaptation to and biodegradation of xenobiotic compounds by microbial communities from a pristine aquifer. *Apl. Environ. Microbiol.* 53: 2212-2217.
- Alexander, M. 1971. *Microbial Ecology*. John Wiley and Sons, New York.
- Atlas, R.M. 1984. *Petroleum Microbiology*. Macmillan Publishing Company, Inc., New York.
- Atlas, R.M., and R. Bartha. 1972. Degradation and mineralization of petroleum in seawater: Limitation by nitrogen and phosphorous. *Biotechnol. Bioeng.* 14: 308-318.
- Baker, K.H., and D.S. Herson. 1990. In situ bioremediation of contaminated aquifers and subsurface soils. *Geomicrobiol. J.* 8: 133-146.
- Barrio-Lage, G.A., F.Z. Parsons, R.M. Narbaitz, and P.A. Lorenzo. 1990. Enhanced anaerobic biodegradation of vinyl chloride in ground water. *Environ. Toxicol. Chem.* 9: 403-415.
- Bouwer, E.J., and J.P. Wright. 1988. Transformation of trace halogenated aliphatics in anoxic biofilm columns. *J. Contaminant Hydrol.* 2: 155-169.
- Brock, T.D., and M.T. Madigan. 1991. *Biology of Microorganisms*, 6th ed. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J.
- Bumpus, J.S. 1989. Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by *Phanerochaete chrysosporium*. *Appl. Environ. Microbiol.* 55: 154-158.

- Chakrabarty, A.M. 1982. Biodegradation and Detoxification of Environmental Pollutants. CRC Prfess. Inc., Boca Raton, Fla.
- Colberg, P.J.S. 1990. Role of sulfate in microbial transformation of environmental contaminants: Chlorinated aromatic compounds. Geomicrobiol. J. 8: 147-165.
- Criddle, C.S., J.T. Dewitt, D. Grbic-Galic, and P.L. McCarty. 1990. Transformation of carbon tetrachloride by *Pseudomonas* sp. strain KC under denitrifying conditions. Appl. Environ. Microbial. 56: 3240-3246.
- Dagley, S. 1984. Introduction, in Microbial Degradation of Organic Compounds, D.J. Gibson (ed.), Marcel Dekker, Inc., New York, pp. 1-11.
- Dibble, J.T., and R. Bartha. 1979. Effect of environmental parameters on the biodegradation of oil sludge. Appl. Environ. Microbial. 37: 729-739.
- Ervans, P.J., D.T. Mang, and L.Y. Young. 1991. Degradation of toluene and m-xylene and transformation of o-xylene by denitrifying enrichment cultures. Appl. Environ. Microbial. 57: 450-454.
- Fogel, M.M., A.R. Taddeo, and S. Fogel. 1986. Biodegradation of chlorinated ethanes by a methane-utilizing mixed culture. Appl. Environ. Microbial. 51: 720-724.
- Foster, T.J. 1983. Plasmid determined resistance to antimicrobial drugs and toxic ions in bacteria. Microbiol. Rev. 47: 361-409.
- Gibson, D.T., (ed.). 1984. Microbial Degradation of Organic Compounds. Marcel Dekker, Inc., New York.
- Gibson, D.T., 1988. Microbial Metabolism of Aromatic Hydrocarbons and the Carbon Cycle, in Microbial Metabolism and the Carbon Cycle. S.R. Hagedron, R.S. Hanson, and D.A. Kunz (eds.). Harwood Academic Publisher, Chur, Switzerland, pp. 33-58.

- Gilmour, C.D., E.A. Henry, and R. Mitchell. 1992. Sulfate stimulation of mercury methylation in freshwater sediments. *Environ. Sci. technol.* 26: 2281-2287.
- Grund, E., B. Denecke, and R. Eichenlaub. 1992. Naphthalene degradation via salicylate and gentisate by *Rhodococcus* sp. strain B4. *Appl. Environ. Microbial.* 58: 1874-1877.
- Guerin, W.F. 1989. Phenanthrene degradation by estuarine surface microlayer and bulk water microbial populations. *Microbial ecol.* 17: 89-104.
- Haggbloom, M.M., and L.Y. Young. 1990. Chlorophenol degradation coupled to sulfate reduction. *Appl. Environ. Microbial.* 56: 3255-3260.
- Healy, J.B., Jr., and L.Y. Young. 1978. Catechol and phenol degradation by a methanogenic population of bacteria. *Appl. Environ. Microbiol.* 35: 216-218.
- Henson, J.M., M.V. Yates, J.W. Cochran, and D.L. Shackleford. 1988. Microbial removal of halogenated methanes, ethanes, and ethylenes in an aerobic soil exposed to methane. *FEMS Microbial. Ecol.* 53: 193-201.
- King, G.M. 1988. Dehalogenation in marine sediments containing natural sources of halophenols. *Appl. Environ. Microbial.* 54: 3079-3085.
- Klecka, G.M., S.J. Gonsior, and D.A. Markham. 1990. biological transformations of 1,1,1-trichloroethane in subsurface soils and ground water, *environ. Toxicol. Chem.* 9: 1437-1451.
- Kleopfer, R.D., D.M. Easley, B.B. Haas, Jr., T.G. Deihl, D.E. Jackson, and C.J. Wurrey. 1985. Anaerobic degradation of trichloroethylene in soil. *Environ. Sci. technol.* 19: 277-280.
- Lee, M.D., J.M. Thomas, R.C. Borden, P.B. Bedient, C.H. Ward, and J. T. Wilson. 1988. Bioremediation of aquifers contaminated with organic compounds. *CRC Crit. Rev. environ. Control* 18:29-89.

- Leisinger, Th., A.M. Cook, R. Hutter, and J. Nuesch. 1981. *Microbial Degradation of Xenobiotics and Recalcitrant Compounds*. Academic Press, London.
- Lovely, D.R., and E.J.P. Phillips. 1992. Bioremediation of uranium contamination with enzymatic uranium reduction. *Environ. Sci. technol.* 26: 2228-2234.
- Merkel, G.J., S.S. Stapleton, and J.J. Pewrty. 1978. Isolation and peptidoglycan of gram-negative hydrocarbon-utilizing thermophilic bacteria. *J. gen. microbial.* 109: 141-148.
- Miller, R.M., G.M. Singer, J.D. Rosen, and R.Bartha. 1988. Photolysis primes biodegradation of benzo[a]pyrene. *Appl. Environ. Microbial.* 54: 1724-1730.
- Mueller, J.G., P.J. Chgapman, and P.H. Pritchard. 1989. Action of a fluoranthene-utilizing bacterial community on polycyclic aromatic hydrocarbon components of creosote. *Appl. Environ. Microbial.* 55: 3085-3090.
- Mueller, J.G., S.E. Lantz, B.O. Blattmann, and P.J. Chapman. 1991. Bench-scale evaluation of alternative biological treatment processes for the remediation of pentachlorophenol- and creosote-contaminated materials: Slurry-phase bioremediation. *Environ. Sci. technol.* 25: 1055-1061.
- Nelson, M.J.K., S.O. Montgomery, E.J. O'Neill, and P.H. Pritchard 1986. Aerobic metabolism of trichloroethylene by a bacterial isolate. *Appl. Environ. Microbial.* 52: 383-384.
- Nyer, E.K., and G.J. Skladany. 1989. Relating the physical and chemical properties of petroleum hydrocarbons to soil and aquifer remediation. *Ground Water Monit. Rev.* Winter: 54-60.
- Oren, A. 1988. The Microbial Ecology of the Dead Sea, in *Advances in Microbial Ecology*, vol. 10, K C. Marshall (ed.). Plenum Press. New York, pp. 193-229.

- Park, K.S., R.C. Sims, R.R. Dupont, W.J. Doucette, and J.E. Matthews. 1990. Fate of PAH compounds in two soil types: Influence of volatilization, abiotic loss and biological activity. *Environ. Toxicol. Chem.* 9: 187-195.
- Phillips, S.J., D.S. Dalgarn, and S.K. Young. 1989. Recombinant DNA in wastewater: pBR 322 degradation kinetics. *J. Water Polut. Control Fed.* 61: 1588-1595.
- Prescott, L.M., J.P. Harley, and D.A. Klein. 1990. *Microbiology*. Wm. C. Brown and Company, Inc., Dubuque, Iowa.
- Reusch, W.H. 1977. *An Introduction to Organic Chemistry*. Holden-Day, Inc., San Francisco.
- Riser-Roberts, E. 1992. *Bioremediation of Petroleum Contaminated Sites*. CRC Press, Inc., Boca Raton, Fla.
- Rosenfeld, J.K., and R.H. Plumb, Jr. 1991. Groundwater contamination at wood treatment facilities. *Ground Water Monit. Rev.* Winter: 133-140.
- Sanglard, D., M.S.A. Leisola, and A. Fiechter. 1986. Role of extracellular ligninases in biodegradation of benzo[a]pyrene by *Phaenrochaete chrysosporium*. *Enzyme microb. Technol.* 8: 209-212.
- Schmidt, S.K., K.M. Scow, and M. Alexander. 1987. Kinetics of p-nitrophenol mineralization by a *Pseudomonas* sp.: Effects of second substrates. *Appl. Environ. Microbial.* 53: 2617-2623.
- Spain, J.C., P.H. Pritchard, and A.W. Bourquin. 1980. Effects of adaptation on biodegradation rates in sediment / water cores from estuarine and freshwater environments. *Appl. Environ. Microbial.* 40: 726-734.
- Stanier, R.Y., J.L. Ingraham, M.L. Wheelis, and P.R. Painter. 1986. *The Microbial World*, 5th ed. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J.
- Teidje, J.M., S.A. Boyd, and B.Z. Fathepure. 1987. Anaerobic degradation of chlorinated aromatic hydrocarbons. *Dev. Ind. Microbial.* 27: 117-127.

- Valdes-Garcia, E., E. Cozar, R. Rotger, J. Lalucat, and J. Ursing. 1988. New naphthalene-degrading marine *Pseudomonas* strains. Appl. Environ. Microbiol. 54: 2478-2485.
- Vogel, T.M., and P.L. McCarty. 1985. Biotransformation of tetrachloroethylene to trichloroethylene, dichloroethylene, vinyl chloride, and carbon dioxide under methanogenic conditions. Appl. Environ. Microbiol. 49: 1080-1083.
- Walter, B., and K. Ballschmiter. 1991. Biohalogenation as a source of halogenated anisoles in air. Chemosphere 22: 557-567.
- Wilson, J.T., H. F. McNabb, J.W. Cochran, T.H. Wang, M.B. Tomson, and P.B. Bedient. 1985. Influence of microbial adaptation on the fate of organic pollutants in ground water. Environ. Toxicol. Chem. 4: 721-726.
- Wilson, J.T., and B.H. Wilson. 1985. Biotransformation of trichloroethylene in soil. Appl. Environ. Microbiol. 49: 242-243.
- Yong, R.N., L.P. Tousignant, R. Leduc, and E.C.S. Chan. 1991. Disappearance of PAHs in a Contaminated Soil from Mascouche, Quebec, in In Situ Bioreclamation: Applications and Investigations for Hydrocarbon and Contaminated Site Remediation, R.E. Hinchee and R.F. Olfenbuttel (eds.). Butterworth-Heinemann, Boston, pp. 377-395.
- ZoBell, C.E., and J. Agosti. 1972. Bacterial oxidation of mineral oil at sub-zero Celsius, in Abstracts 72nd Annual Meeting of the American Society for Microbiology, Abstract E11.

الباب الثالث

فقد السمية وتنشيط المبيدات والكيماويات الأخرى بواسطة الكائنات الدقيقة

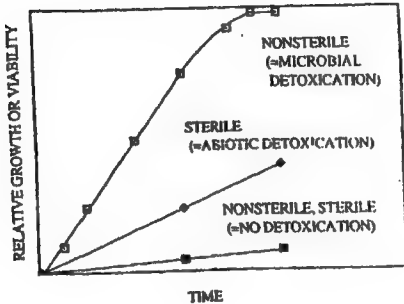
أولاً : فقد سمية المبيدات :

الدور الأكثر أهمية للكائنات الدقيقة في تحول الملوثات يتمثل في قدرتها على فقد السمية detoxification . فقد السمية والتي يطلق عليها أحيانا detoxification تشير إلى التغير في الجزيء الذي يجعله أقل ضرراً لواحد أو أكثر من الأنواع الحساسة . هذه الأنواع الحساسة قد تكون الإنسان أو الحيوانات أو النباتات والكائنات الدقيقة الأخرى أو المجموع للفاقد للسمية نفسه . لقد جرى اهتمام خاص عن فقد السمية التي تجعل المركبات أقل ضرراً على الإنسان ولكن توافرت معلومات أساسية كذلك عن تفاعلات فقد السمية التي تغير من السمية على الحيوانات والنباتات . في دراسات التلوث البيئي تلقت اتجاهات فقد السمية التي تخفض من الضرر على الكائنات الدقيقة اهتمام أقل .

فقد السمية يؤدي إلى فقد النشاط inactivation مع تحول المادة النشطة توكسينولوجياً إلى منتج غير فعال . بسبب أن النشاط التوكسينولوجي يرتبط بالعديد من الصفات الكيميائية والاحتمالات وكيفية إحداث الفعل فإن فقد السمية على نفس المنوال يشمل حزمة كبيرة من أنواع التفاعلات المختلفة .

الطريق البسيط لعرض وتوضيح فقد السمية يتمثل في قياس تأثير العينات البيئية على السلوك والنمو أو حيوية الأنواع الحساسة . هذا لا يكون مقبولاً عندما يكون الإنسان محل شك ولكنها طريقة شائعة عندما يكون في الاهتمام تطعيم المركبات التي تؤثر على النباتات أو الحيوانات الدنيئة . كمثال البنور التي تدخل إلى التربة المحتوية على مبيد حشائش أو سم نباتي phytotoxin (Hill وآخرون - ١٩٥٥) أو الحشرات التي تضاف للتربة المحتوية على مبيد حشري (Thompson, 1973) سوف لن تنمو وفي الغالب تموت . ولو أن فقد السمية يحدث إلا أن البنور أو الحشرات التي تصل إلى التربة المعدلة تبعاً على فترات متأخرة سوف تنمو ولكن ببطيء أو تتطور طبيعياً . إذا أجريت الاختبارات مع عينات بيئية مطابقة تختلف فقط في أنها معقمة فإن الاختفاء السريع للتأثير الضار في العينات غير المعقمة سوف تظهر أن فقد السمية ينتج من النشاط الحيوي (الشكل ١-٣) . للتطيل الحيوي مفيد بوجه خاص لأنه يعكس فقد النشاط الحيوي للمركب

الكيميائي ولكنها في حالات كثيرة يتم حلها بالتحويل الكيميائي موضحاً فقد المركب الأصلي أو تكوين المنتجات .

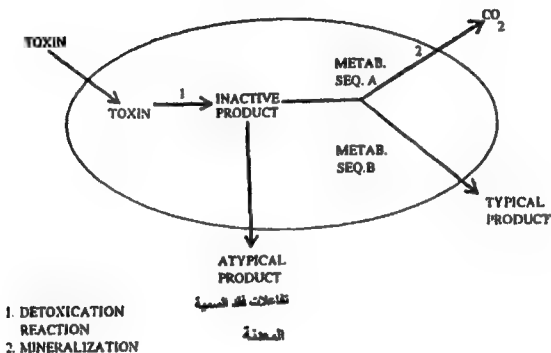


شكل (١-٢) : التقسيم الحيوي لتحطيم السم في العينة البيئية بواسطة الكائنات الدقيقة أو بواسطة الميكانيكية الاحيوية .

فقد السمية ميزة للكائنات الدقيقة التي تقوم بإجراء التحول إذا كان تركيز المركب الكيميائي في المدى الذي يخضع هذه الأنواع . إذا كان التفاعل هو الخطوة الأولى في العملية التي بواسطتها يستخدم الكائن الجزيء كمصدر للكربون فإن التفاعل يكون مفيداً كذلك ليس لأنه يفقد المركب نشاطه ولكن في مساعده الخلية على اكتساب الكربون . مع العديد من تفاعلات فقد السمية بالميكروبات تتضمن مواد سامة على الإنسان والنباتات والحيوانات ولا تقدم فائدة غذائية للكائنات الحية ولو أن التحولات هامة في الصحة العامة والزراعة والمجتمعات الحيوية الطبيعية ولكن ليس للكائنات الدقيقة المسؤولة عن التحول .

الخطوة الإنزيمية أو التابع الذي يؤدي إلى تحول الجزيء الفعال إلى منتج غير ضار والذي يحدث عادة داخل الخلية . المركب قد يأخذ واحد من المسارات الثلاثة الآتية :
أ- قد يتم إخراجها ، ب- بعد واحدة أو أكثر من الخطوات الإنزيمية الإضافية فإنه قد

يتغير إلى مركب يدخل في مسارات التمثيل العادية داخل الخلية وفي النهاية يخرج الكربون على صورة عادم ، ضوي ، ج- قد يتحول المركب إلى جزيء جديد يصبح معرضاً لهذه التفاعلات العادية والمتابعة وفي النهاية ينفرد ويترحرر على صورة ثاني أكسيد الكربون (الشكل ٢-٣) .



شكل (٢-٣) : مصير الكيمائيات التي حدث لها فقد سمية

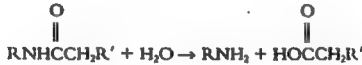
المنتج في الحالة الأولى يشابه التوكسين من حيث التركيب ولكنه غير ضار عند التركيز السائد . المصير الأخير هو المعدنة حيث ان معدنة المثبطات ما هي إلا عملية فقد سمية ولكن الخطوة الفعلية لفقد السمية تحدث في خطوة مبكرة في تتابعات التمثيل الهدمي Catabolic الذي ينتج في النهاية ثاني أكسيد الكربون . عمليات التمثيل المرافق Cometabolic في الغالب فقد سمية ولكن منتجات التحول تكون مشابهة تركيبياً للوسيط الأصلي .

عمليات عديدة قد تؤدي إلى فقد السمية . هذه العمليات تمثل الخطوة الأولى فقط في الشكل (٢-٣) . هذه تشمل : أ- التحلل المائي ، ب- الهيدروكسلة ، ج- فقد الهالوجين ، د- فقد المثيلة أو غيرها من فقد الألكلة ، هـ- المثيلة ، و- اختزال النيترو ، س- فقد الأمين ، ص- كسر الاثير ، ع- تحول النتريل إلى اميد ، غ- الاقتران .

أ- التحلل المائي Hydrolysis : كسر الرابطة بواسطة إضافة الماء هي وسيلة شائعة بواسطتها تتمكن الكائنات الدقيقة بفقد نشاط السموم . هذه التفاعلات قد تتضمن تحلل مائي بسيط لرابطة الإستر كما في حالة المبيد الحشري ملاثيون بواسطة الكربوكسي استريز (Walker and Oes, 1983) .



هذا التحلل المائي للملاثيون يتأثر ميكروبيولوجيا (Paris وآخرون - ١٩٧٥) . هذه التفاعلات قد تشمل كسر تحللي مائيا للأينيليدات بواسطة الأميديز .



لقد تم وصف نواتج تحلل مائي غير فعالة قبلا .

ب- الهيدروكسلة Hydroxylation : إضافة مجموعة الأيدروكسيل لجزيء عطري أو أليفاتي يجعله أقل ضررا في الغالب . لذلك فإن الاحلال البسيط للأيدروجين بواسطة مجموعة الأيدروكسيل تفقد المبيد الفطري MBC نشاطه (Davidse, 1976) .



هيدروكسلة الحلقة في مبيد ٤,٢-د تحول المبيد الأصلي إلى منتج غير سام (Owen, 1989) . الكائنات الدقيقة تقوم بعمل فقد السمية عندما تقوم بهيدروكسلة الحلقة في الوضع ٤ وهي العملية التي تؤدي إلى هجرة الكلورين لإعطاء ٥,٢-ديكلورو-٤-هيدروكسي فيلوكسي أسيتيك أسيد (Flaukner and Woodcock, 1964) .

ج- فقد الهالوجينية Dehalogenation : العديد من المبيدات والعوامل الصناعية الخطرة تحتوي كلورين أو غيره من الهالوجينات ولأن تحويل أو إزالة الهالوجين يحول السم في الغالب إلى منتج غير ضار . الإنزيمات التي تقوم بهذا العمل يطلق عليها ديهالوجينيزيس dehalogenases . فقد الهالوجينية هذه يتضمن احلال الهالوجين بالايروجين (فقد هالوجينية اختزالي) .



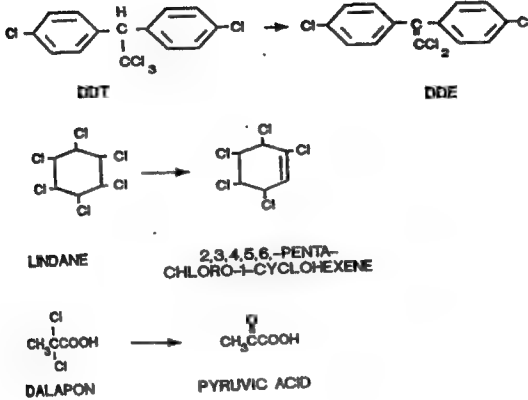
أو بواسطة OH (فقد الهالوجينية بسبب التحلل المائي) .



أو قد تؤدي إلى إزالة الهالوجين والايروجين المجاور (فقد الايدروجين والهالوجين)



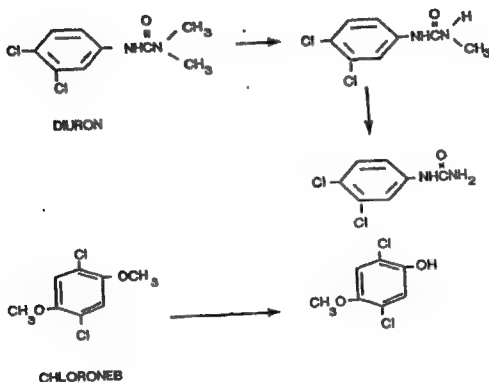
ينطلق الهالوجين في هذه التفاعلات على صورة كلوريد غير عضوي أو كلوريد أو بروميد أو أيوديد . ثلاثة مسارات لفقد الهالوجين في المبيدات موضحة في الشكل (٣-٣) . ديهيدروكلورينيز الذي يعمل على الدنت يحوله إلى ناتج غير سام . على نفس المنوال يؤدي التحول الميكروبي لمبيد الننتين إلى مركب غير سام ونفس الشيء مع مبيد الحشائش والايون حيث يتحول إلى حامض بيروفيك . انقسام بعض روابط الكربون - هالوجين في غاية الإثارة بسبب شدة الروابط . شدة الرابطة الكيميائية تتمثل في كمية الطاقة المطلوبة لكسر الرابطة : $C' + F' \rightarrow C + F$ طاقة + . كسر الرابطة $C - F$ كمثال يتطلب طاقة كبيرة لأن طاقة الرابطة بين الكربون والفلورين حوالي ١١٦ كيلو كالوري / مول (Speier, 1964) .



شكل (٣-٣) : فقد الهالوجينات التي تمثل فقد السمية

فقد المتثلة أو فقد الألكلة Demethylation or other dealkylations : العديد من المبيدات تحتوي احلالات ميثيل أو الكيل أخرى . هذه قد ترتبط بالنتروجين أو الأكسجين (احلال نتروجين N- أو الكيل - لكسجين) . فقد الألكلة النتروجينية أو الأكسجينية تحفز بواسطة الكائنات الدقيقة تؤدي تكراريا إلى فقد النشاط الإبادي ضد الآفات . عدد من مبيدات الحشائش التي ترتبط تركيبيا للفينيل يوريا تصبح أقل فاعلية عندما تقوم الكائنات الدقيقة بفقد متثلة النتروجينية للجزيئات كما في حالة تحول الديورورن إلى مشتق مونوميثيل (الشكل ٣-٤) . الإزالة المتتالية لمجموعة ن-ميثيل الثانية تجعل الجزيء غير سام بشكل كامل (Jensen, 1982 ، Elli and Camper, 1982 ، Hathaway, 1986) . نفس التفاعلات تؤدي إلى فقد السمية عندما تحدث فقد الكلة لمبيد الحشائش S-

ترايازين مثل الاترازين حيث يفقد ن-إثيل أو مجاميع ن-ليزوبرويل (Jensen, 1982) وهو التفاعل الذي يحدث في التربة ويفترض أن يكون بسبب الفقل الميكروبي . فقد المثلة الأكسجينية الميكروبية للكوروينب تؤدي إلى الحصول على ناتج غير سام وهو ٥,٢-داكلورو-٤-هيدروكسي فينول (الشكل ٣-٤) .



شكل (٣-٤) : فقد الأكللة التي تفقد سمية المبيدات

المثلة Methylation : التفاعل العكسي - إضافة مجموعة ميثيل - قد تفقد نشاط الفينولات السامة . لذلك فإن البنثا والنتراكلوروفينولات عبارة عن مبيدات فطرية والأولى استخدمت على نطاق واسع بوجه خاص وهذه يمكن أن تفقد سميتها ميكروبيولوجيا بواسطة إضافة مجموعة ميثيل في تفاعل يمثل مثلة تأكسدية (Gserjesi, 1972) .

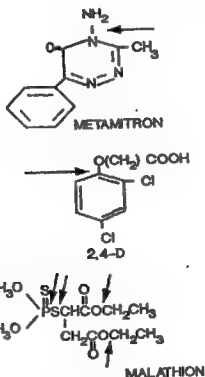


اختزال النيترو Nitro reduction : مركبات النيترو ضارة للعديد من أنواع الكائنات الحية الراقية والدنيئة . هذه قد تظل أقل سمية بواسطة اختزال مجموعة النيترو إلى مجموعة الأمينو .



هذه الاختزالات قد تؤدي إلى فقد أو تحجيم للتأثيرات الضارة حيث تقوم الكائنات الدقيقة بتحويل السم واسع الفعل والانتشار ٢،٤-دانيتروفينول إلى ٢-أمينو-٤- وكذلك ٤-أمينو-٢-نيتروفينول والمبيد الفطري بناتا كلورونيتروبنزين إلى بناتاكلورونيلين (Nakanishi & Oku, 1969) والمبيد الفطري باراثيون إلى أمينوباراثيون (Mick and Dahn, 1970) .

انقسام الاثير Ether cleavage : مبدات حشائش الفينوكسي تحتوي روابط اثير (C-O-C) وكسر هذه الروابط يحطم السمية النباتية للجزء . هذا موضح بانقسام لكسر رابطة الاثير في مبيد ٢،٤- (Losseral, 1967) (الشكل ٣-٥) . هذا التحول للميكروبي مثير للدهشة لحد ما بسبب طاقة الرابطة بين الكربون والاكسجين والتي تساوي ٨٥،٥ كيلو كلوري / مول (Speier, 1964) ومن ثم تكون هناك حاجة للكائنات الدقيقة لتزويد الطاقة اللازمة لكسر الرابطة .



شكل (٣-٥) : التفاعلات الابتدائية التي تؤدي إلى فقد السمية . الأسهم توضح مواقع الكسر .

تحول النتريل إلى الأמיד Conversion of Nitrile to Amide : المنبسط الفعال
لنمو بعض النباتات هو ٦,٢-دايكوروبينزأמיד وهذا الجزيء يستمر غير نشيط (Ashton
, 1981) and Grafts.

O

||



تفاعل فقد السمية هذا يحدث بواسطة الكائنات الدقيقة في التربة (الباحث Verloop,
1972).

الاقتتران Conjugation : الاقتتران يتضمن تفاعل بين وسيط شائع في بعض
مسارات التمثيل الطبيعية مع جزيء مخلوق منتجات نسيج التمثيل الطبيعي مع السم
تكون في الغالب غير ضارة . لقد وجهت مجهودات خاصة للاقتترانات في الحيوان
والنبات والتي تتضمن السكريات والجلوتاثيون والأحماض الأمينية ولكن الدور الممكن
للكائنات الدقيقة في الاقتترانات التي تؤدي إلى فقد السمية لاقت قليل من الاهتمام .
بالإضافة إلى ذلك فإنه ليست جميع العمليات الميكروبية التي فيها يحدث اقتتران للسموم لم
تظهر أنها تؤدي فعلاً إلى فقد السمية ولو أنه قياساً وتشابهاً مع تفاعلات التمثيل المشابهة
في الحيوانات والنباتات فإن العديد يقوم بهذا العمل ويؤدي إلى فقد أو تقليل التأثيرات
الضارة إذا كان الجزيء الأصلي ضار .

لقد تم وصف العديد من الاقتترانات التي تتأثر بيولوجياً :

١. مقترنات الجلوكوز Glucose conjugates : كمثال يقوم الميكروب
cunninghamella elegans باقتتران البيرين مع الجلوكوز لإنتاج مشتقات
جلوكوز غير سامة (Carniglia et al., 1986) ونفس الفطر يكون مشتقات
تحتوي على الجلوكوز للفينانثرين (Casillas et al., 1976).
٢. اقترانات الجلوكورونويد Glucuronide conjugates . العديد من الفطريات
في المزارع تقوم بتمثيل الفينانثرين مع التكوين النهائي لمشتقات الجلوكورونويد.
٣. مقترنات الجلوتاثيون Glutathion conjugates : البكتريا عندها مقدرة لإنتاج
هذه المعقدات من المبيدات العشبية EPTC (Tal وآخرون - ١٩٩٣) والباربان

وقد تحدث نفس العملية خلال تمثيل مبيد الحشائش ميتولاكلور في التربة (Aga وآخرون - ١٩٩٦) .

٤. مقترنات الحمض الأميني Amino acid conjugates : العديد من الأنواع الميكروبية تفقد سمية المبيد الفطري صوديوم ديميثيل ثيو كاربامويل ثيو (r- أمينوبيونثريك أسيد . السيميتين يمكن أن يقترن مع EPTC بواسطة بعض لنواع البكتريا (Tall and Rubin, 1993) والبكتريا الأخرى تستطيع اقتران الالاتين مع مبيد الحشائش أميترو .

٥. مقترنات الأسيل Acyl conjugates : الأسلة بواسطة إضافة مجاميع الأسيتيل وأحياناً بروبيونيل أو الفورميل شائعة مع العديد من الكائنات الدقيقة . من الأمثلة أسلة الأمينات العطرية التي تتكون من منتجات تكسير TNT .

٦. مقترنات السلفونات والسلفات Sulfonate and sulfate conjugates : يتحول مبيد ميتولاكلور في التربة إلى مشتق ثيوسلفونات المقابلة (Aga وآخرون - ١٩٩٦) والفينانثرين و٢-نيتروفلورين تمثل بواسطة الفطريات لإنتاج مقترنات السلفات .

٧. مقترنات حامض دايكربوكسيليك Dicarboxylic acid conjugates : هذه المنتجات تنتج من تحول التولوين إلى أحماض بنزيل سكينيك وبنزيل فينوماريك بواسطة الميكروبات اللاهوائية . من المطلوب إجراء تقويم توكسيكولوجي لتوضيح أي من هذه الاقترانات تمثل فقد السمية .

هناك كائن حي تقوى أو مجتمع ميكروبي تقوم بفقد سمية سم منفرد بطرق عديدة . هذا واضح فى المبيد الحشري ملاتيون (الشكل ٣-٥) . هذه المسارات المتعددة تبدأ بواسطة إنزيمات مختلفة . توجد مبيدات أفات أخرى تعمل بواسطة إنزيمات غير متشابهة وهذا قد يؤدي إلى منتجات عديدة غير فعالة .

لنوع اللقاعلات العشرة التي ذكرت في هذا المقام ليست جميعاً دائماً تحدث فقد السمية . المركب قد يعمل بواسطة واحدة من الميكانيكيات أو غيرها وهذه قد تنتج مركب ليس أقل سمية عن المركب البدائى . في الحقيقة فإن التفاعل الذي يؤدي إلى إنتاج مركب غير ضار لواحد من أنواع الكائنات الحية وقد لا يؤدي إلى فقد السمية لنوع آخر من الكائنات . لذلك فإنه لا يمكن النظر لفقد السمية من منظور عام حيث يجب تعريف الأنواع الحساسة التي يجب حمايتها .

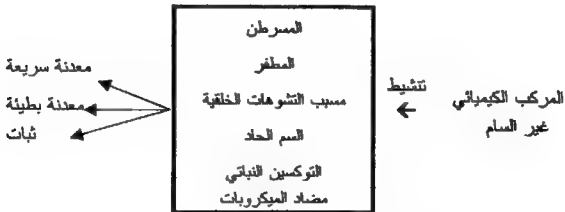
REFERENCES

- Ayres, J.C.: Kirschman, J.C. (Ed.) (1981). Impact of Toxicology on Food Processing AVI Pub Co., Westport, Connecticut.
- Cilchrist, A. (1981). "Foodborne Disease and Food Safety" American Medical Association Monroe, Wisconsin.
- Federal Food, Drug, and Consmetie Act (1971) United States Code, Title 21.
- Hathcock, J.N. (Ed.) (1982-1989). Nutritional Toxicology Academic Press, New York.
- Huls, M.E. (1988). Food Additives and Their Impact on Health, Oryx Press, Phoenix A.Z.
- Ibson, G.G. and Walker, R. (Eds.) (1985) Food Toxicology: Real or Imaginary Problems? Taylor & Francis, Philadelphia.
- Irvin, G.; Jr (1982). Determination of the GRAS Status of Food Ingredients. In Nutritional Toxicology, (J. Hathcock, Ed.), Vol. 1. Academic Press, New York.
- Lewis, R.J ; Sr. (1989). Food Additives Handbook. Van Nostr and Reinhold, New York.
- Millstone, E. (1986). Food Additives Penguin Books, New York.
- Office of the Federal Register (1981). Code of Federal Regulations, Title 21, Part 182, United States Government Printing Office, Washington, D.C.
- Okun, M. (1986). Fair Play in the Marketplace : The First Battle For Pure Food and Drugs. Northern Illinois University Press, Dekalb, Illinois.
- Richardson, M. (Ed.) (1986). Toxic Hazard Assessment of Chemicals Rtoyal Society of Chemistry, London.
- Ross, K.D. (1975)., Reduction of the Azo Food Dyes FD & C Red 2 (Amaranth) and FD & C Red 40 By Thermally Degraded D-fructose and D-glucose. J. Agric. Food Chem. 23, 475.

ثانيا : تنشيط فاعلية المبيدات Activation

من أكثر الأمور إثارة للدهشة وقد تكون من أكثر الأمور غير تصدياً أن تكون نواحي التحولات الميكروبية في الطبيعة تكوين السموم . هناك عدد كبير من الكيميليات غير الضارة بطبيعتها ولكنها تتحول إلى نواتج ضارة للإنسان والحيوانات والنباتات أو الكائنات الدقيقة . بعبارة أخرى فإن الأحياء الدقيقة المتوطنة تخلق ملوثات لم تكن موجودة من قبل . لذلك لا يكفي أن نعرف أن المركب الأصلي قد اختفى لأن النواتج قد تكون هي المشكلة وليس المركب الأصلي . عملية تكوين النواتج سامة من بادئات غير ضارة تعرف بالتنشيط.

التنشيط هو السبب الأعظم لدراسة مسارات ونواتج كسر الجزيئات العطرية في كلا النظم البيئية الطبيعية ونظم التخلص من النفايات التي تؤدي إلى تفرغ البيئة . بسبب أن الجزيئات التي تخلق قد تمثل مشكلة مع أن البادئات كانت حميدة ولكن يجب تعريف نواتج التمثيل . التنشيط يحدث في التربة والماء والعام والعام وغيرها من البيئات التي تكون الكائنات الدقيقة الموجودة فيها نشطة وأن المنتجات التي تتكون قد يكون لها فترة بقاء قصيرة أو تظل ثابتة لفترات طويلة (شكل ٦-٣) . التحول قد يمثل تفاعل منفرد أو متتابع بسيط في عملية التمثيل المرافق . كبديل فإن المنتج الضار قد يكون وسيط في المعالجة ومن ثم يكون ثابت لفترة طويلة كافية لخلق مشاكل تلوث . تتابعات التنشيط تشمل التخليق الحيوي للمسرطنات والمطفرات ومحدثات التشوهات الخلقية والسموم العصبية والتوكسينات النباتية والمبيدات الحشرية والعطرية . بالإضافة إلى ذلك فإن حركة مركب التنشيط تكون في بعض الأحيان مختلفة لحد بعيد عن حركة البادئ الخاص به ومن ثم فإن المنتج قد ينتقل لمواقع بعيدة وأكثر بعداً أو لحد أصغر عن الجزيء الذي تكونت منه .



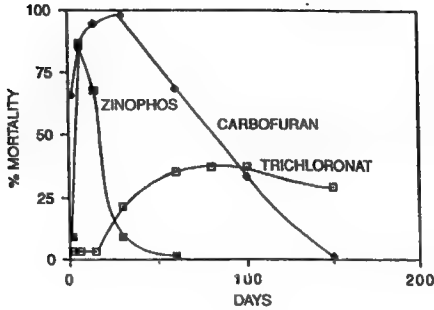
شكل (٦-٣) : العمليات العامة المرتبطة مع التنشيط

العديد من المسارات والميكانيكيات والإنزيمات ترتبط مع التنشيط . هذا لا يؤثر الدهشة من رؤية الاختلافات في تركيب الكيمياء السامة لنوع واحد أو لأخر أو تلك التي تؤثر على واحدة أو أخرى من العمليات الفسيولوجية أو الموقع المستهدف في الأنواع الحساسة . لذلك فإن اعتبارات التنشيط تتطلب استعراض مرجعي للعديد من الميكانيكيات غير المتشابهة . الإسهام الوحيد بين هذه الميكانيكيات يتمثل في الضرر الأعظم للمركب بالمقارنة بالمادة البادئة .

لقد تركز الاهتمام بوجه خاص في بحوث التنشيط على مبيدات الآفات . لقد كان هذا التوجه طبيعياً عندما ظهرت أدلة تشير إلى أن بعض المبيدات بنفسها ليست ضارة بوجه خاص على الحشرات والحشائش وأحياناً بالمرضات النباتية التي صممت لمكافحتها ولكنها تتحول داخل الآفة إلى جزيء يسبب لها الضرر أو الموت . بالتتابع تم معرفة أن تحولات مشابهة تجرى بواسطة الكائنات الدقيقة في الأراضي والمياه الطبيعية وبعض البينات الأخرى .

حتى قبل تعريف منتجات التنشيط أظهر التقييم الحيوي أن عدد من المبيدات كان يحدث لها تنشيط في التربة . لقد أصبح هذا واضحاً عندما ازداد مستوى السمية المنخفضة في التربة التي عوملت به مع مرور الوقت مع موت الأنواع الحساسة بشكل متزايد عندما يحدث تحول زائد بشكل غير متخصص . هذا السلوك موضح في الشكل (٣-٧) للأراضي التي عوملت بالمبيدات الحشرية زينوفوس ، ترايكلورونات والكاربوفورن . لقد حدثت زيادة مشابهة مع الوقت في السمية على الحشرات مع مبيدات فورات ، ديازينون، داسانيت ، دافونات ، كلورفينوس (Read, 1969 - a, b 1971) . لقد لوحظت مشتقات مع تكوين السموم النباتية حيث أن الصنوبر الأحمر النامي في التربة المعاملة بالابازين لم تظهر أعراض سمية لمدة ٨٠ يوم ولكن أعراض الضرر تطورت بعد ذلك بسرعة (Kolzlowski, 1965) .

بالإضافة إلى ذلك فإن مبيد الحشائش كلورنيتروفين يتحول إلى مشتق الحامض الأميني الخاص به بواسطة الأحياء الدقيقة في مياه النهر وهذا الحامض الأميني مطفر (Tanaka et al., 1996) . بيانات التقييم الحيوي هذه أوضحت أن العديد من أقسام الكيمائيات قد يحدث لها تنشيط . بعض ميكانيكيات التنشيط لهذا المركب والوسائط الأخرى للكائنات الدقيقة سوف تناقش فيما بعد كاستثناء لوحظ أنه ليست كل التفاعلات تؤكد أنها تنتج من التمثيل الميكروبي ولكن الغالبية يحتمل أن تكون تتابع من أنشطتها .



شكل (٧-٣) : تنشيط مبيدات زينوفوس ، ترايكلورونات والكاربوفوران التي اُضيفت للتربة بمعدل ٣ ملجم : كجم (Read وآخرون - ١٩٧١ - a) .

قد يحدث التنشيط كذلك خلال المعالجة الحيوية خاصة إذا كانت التحولات الميكروبية غير كاملة . كمثال فإن المطفرات غير الموصفة وجدت تخلف خلال دراسة المعمل للمعالجة الحيوية لمركبات PAH's في التربة (Belken وآخرون - ١٩٩٤) . خلاصة القول أن المعالجة الحيوية التي تحطم المركبات المستهدفة ليس من الضروري أن تقلل أو تحجب الضرر .

ميكانيزمات التنشيط : Mechanisms of activation

فقد الهالوجينية Dehalogenation : يحدث التنشيط الأكبر خلال التمثيل الميكروبي للنتراكلورواتلين (TCE) . لقد استخدم هذا المركب على نطاق واسع والأن يمثل ملوث تعبير للعديد من الماء في الطبقات الصلبة . بسبب أن TCE يمثل بواسطة العديد من البكتيريا فإن إزالته بواسطة المعالجة الحيوية أصبح مؤكد . من سوء الطالع أن الناتج الرئيسي الذي يتكون هو كلوريد الفينيل وهو مسرطن قوي .



نفس المسرطن يمكن أن يتكون كذلك خلال التمثيل اللاهوائي للمركب ١,١- و ترانس-٢,١-دايكلورواثيلين (Wilson et al., 1986). لقد وجد كلوريد الفينيل بشكل متكرر في المياه الأرضية الملوثة بمركب TCE وخلال اختبارات التكنولوجيات لتنفيذ المعالجة الحيوية لمركب TCE بواسطة البكتريا اللاهوائية.

TCE يمكن أن يتحول في المزارع المنتجة للميثان methanotrophs إلى ٢,٢,٢- ترايكلورواستاتالدهيد والذي يطلق عليه غالباً هيدرات الكلورال.



هيدرات كلورال مطفر وهو ذات سمية حادة أيضاً وإذا استهلك مع مشروب كحولي يؤدي إلى فقدان الوعي. التحول الميكروبي ليس فقد الهالوجينية حقيقة ولكنه يسبب هجرة الكلورين إلى الكربون المجاور. على خلاف كلوريد الفينيل فإن هيدرات كلورال ليس له أية مشاكل في الطبيعة.

الهالوجينية Halogenation: للفطريات والطحالب والبكتريا تملك إنزيمات تحفز إضافة الكلورين والبرومين إلى المركبات العضوية. بعض من هذه التفاعلات في توصيفها جيداً والإنزيمات والوسائل والمنتجات أصبحت معروفة. ولو أن الإنزيمات والوسائط تنتج نواتج تمثيل هالوجينية أخرى لم نعرف إلا أن النواتج تم تعريفها بوضوح. كمثال عدد الطحالب التي تكون ترايكلورواثيلين والنتراكلورواثيلين (PCE) (Abrahamsson et al., 1995). بعض الطحالب تنتج كلوروفورم وبروموفورم ومشتقات الميثان الهالوجينية وكذلك البرومو والأيبوروايثان (LAturnus, 1995). كذلك يبدو أن النتراكلورواستيتك أسيد ينتج بواسطة العمليات الطبيعية (Haiber et al., 1996).

لقد تم الكشف عن العديد من المركبات العطرية المحتوية على الكلورين في المواد الأليفاتية المتحللة وفي أراضي الغابات. لقد تم تعريف بعض المواد وهي تشمل أحماض البنزويك الكلورينية والكلورواينيمولات (Foldin et al., 1997). لقد تم تحديد سمية قليل من هذه المركبات. بسبب أن هذه الهالوجينات العضوية معروف أنها تنتج بواسطة فطريات بازيدوميسيتس في المزارع فقد خلص Oberg وآخرون - ١٩٩٧ إلى أنها قد تكون الكائنات المسؤولة في الطبيعة.

العديد من الكلوروفينولات ضارة والعديد منها يتميز بالثبات. من الممكن أن هذه المركبات تنتج ميكروبيولوجياً في الطبيعة من منطلق أن إنزيم الكلوروفينوليز الفطري

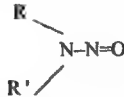
يحدث هالوجينية للفينول لإنتاج مونوكلوروفينولات والأخيرة تعطي دايكلوروفينولات لإنتاج ترايكلوروفينولات وهذه تتحول إلى تتراكلوروفينولات وحتى الأخيرة تعطي بنتاكلوروفينول (Wannstedt et al., 1990) . البيروكسيديزيس الفطري قد يحدث للمركب ٤,٣-دايكلوروانيلين إلى ٤,٣,٤,٣-تتراكلورولزوبنزين وهو مركب يشابه في السمية مركب ٨,٧,٣,٢-تتراكلورو-١,١-دايبنزوديوكسين (TCDD) (Piper et al., 1992) . ليس معروفا ما إذا كانت أي من هذه العمليات تحدث في الطبيعة ولكن السبق الإنزيمي هو المسبب لأية عمليات مطلوبة .

ن نيتروزية للأمينات الثانوية (تكوين النيتروسامين) :

N-Nitrosation of secondary Amines (Nitrosamine Formation) :

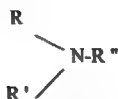
العديد من تفاعلات التنشيط تتضمن للكيميائيات التي تستخدم كمبيدات وتتوافق مع استخداماتها العريضة حيث تم وصف تفاعلات التنشيط التي تحدث لها . في حالة ن-نيتروزن وخلافاً فإن بادنات السموم استخدمت على نطاق واسع لفترة طويلة قبل اكتشاف تفاعلات التنشيط . البادنات عبارة عن أمينات ثانوية ونترات الأولى ما هي إلا كيميائيات مخلفة شائعة حيث يصل إنتاجها السنوي ملايين عديدة من الكيلوجرامات . الأخيرة عبارة عن أمينات وجدت في جميع الأراضي تقريباً وفي معظم المصادر المائية الطبيعية . بالإضافة إلى ذلك فإن الأمينات الثانوية عبارة عن منتجات طبيعية توجد في بعض الأحيان بكميات كبيرة في النباتات والسمك والنواتج المتحللة وغيرها من المواد .

الأمين الثانوي يمكن أن يكتب هكذا ' RNHR . ن-نيتروزية لهذا الأمين الثانوي تحدث في وجود النترت الذي يتكون ميكروبيولوجياً من النترات . المنتج عبارة عن مركب ن-نيتروزو أو التي يطلق عليها بشيوع "نيتروسامين nitrosamine" .

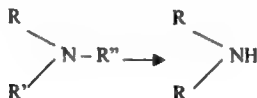


في بعض الحالات تكون R , R ' متطابقين identical . السبب في الاهتمام بالنيتروسامينات يتمثل في نشاطها وكثافتها عند تركيزات قليلة كمسرطنات ومطفرات ومسببات للتشوهات الخلقية .

العديد من الأمينات الثانوية والثلاثية تستخدم في الصناعة . الأمينات الثلاثية لها التركيب التالي :



الأمينات الثنائية والثلاثية توجد في المنتجات المنزلية الشائعة وأن عدد من المبيدات عبارة عن أمينات ثنائية وثلاثية . بسبب الاستخدامات العريضة للأمينات المخلفة وحدوثها في الكائنات الحية فقد وجدت الأمينات الثانوية في مياه الأنهار والمياه العادم حتى بعد المعالجة (Sander وآخرون - ١٩٧٤) وكذلك في التربة . العديد من الأمينات الثانوية قد تسجد في مياه الأنهار (Neurath وآخرون - ١٩٧٧) . الأمينات الثنائية والثلاثية تظهر كذلك خلال تحلل البقايا النباتية (Fujii وآخرون - ١٩٧٢) وكذلك في تحلل الكرياتينين والكولين والفوسفاتيديل كولين في القمامة . بعض المبيدات تتحول إلى أمينات ثانوية في التربة (Mallik وآخرون - ١٩٨١) . في المقابل فإن الأمينات الثلاثية تتحول في التربة والقمامة والمزارع الميكروبية إلى أمينات ثانوية . هذا التحول يمثل كما يلي :



من الأمثلة التي درست جيدا التحول الميكروبي للتراي ميثيل أمين إلى داي ميثيل أمين .

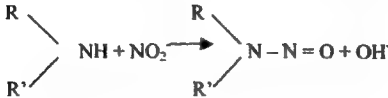


تحولات الأمينات الثلاثية إلى ثنائية في الطبيعة تكون بفعل الميكروبات .

الأمينات الثانوية والثلاثية البسيطة ويانقلها المعقدة من المركبات النتروجينية نادرا ما تسبب أضرار . هذا ولو أنه تم تحديد المرحلة التي يحدث فيها نشاط أو تنشيط عندما تضاف الأمينات الثانوية أو تتكون . المادة المتفاعلة الأولى للتنشيط موجودة الآن والمادة المتفاعلة الثانية المطلوبة للتنشيط هي النتريت . ولو أن النتريت نادرا ما يوجد بكميات كبيرة في الطبيعة فإن وجوده في الغالب لا يمكن الكشف عنه ولكنه يتكون بواسطة الكائنات الدقيقة عند وجود النترات .



ناتج التفاعل أو المحصول في الغالب يكون منخفض ولكن حتى لو أنتجت كمية صغيرة فإنها تكون كافية للتنشيط . التنشيط يكون عبارة عن نيتروزة للأمين الثانوي لتكوين المركب ن-نيتروزو عالي السمية .



هذه النيتروزة قد تحدث في القمامة ومياه البحيرات (Yordy & Alexander, 1981) وفي التربة والمياه العادم والبادئات قد تكون من الأمينات الثانوية مثل دايميثيل أمين وداي إيثانول أمين .

الكائنات الدقيقة تستطيع تحويل عدد من الأمينات الثانوية إلى مركبات ن-نيتروزو المقابلة . بالإضافة إلى ذلك فإن الإنزيمات الميكروبية تستطيع ن-نيتروزة للعديد من الأمينات في وجود النتريت . خطوة النيتروزة الفعلية قد تكون لحد كبير أو قليل لا إزيمية وقد تنتج من تفاعل تلقائي للأمين والنتريت مع بعض نواتج التمثيل (Collins - Thompson et al., 1972) أو مع مكونات الخلية . درجة تحول الأمين إلى نيتروسامين تكون صغيرة دائماً عند قيم الحموضة الشائعة في الطبيعة ولو أن المحصول قد يكون عالياً في المحاليل الحامضية الصناعية . لذلك فإن الدور الميكروبي في التنشيط ما هو إلا تكوين الأمين الثانوي والنتريت الإزيمي وهذا قد يكون إزيمياً أو ن-نيتروزة فعلياً .

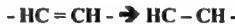
تنشيط الأمينات الثانوية هذه تحدث فعلاً . كمثال فإن الشركة المصنعة للمبيدات في الميرا - أونتاريو - كندا تتخلص من الدايميثيل أمين في منطقة التخلص من النفايات خارج السيطرة . بعد سنوات عديدة وجد أن إمدادات المياه السليمة في الميرا والتي تتأى من المياه الأرضية تحتوي على ن-نيتروزو دايميثيل أمين N-N=O $(\text{CH}_3)_2$ بمستويات تفوق كثيراً المستوى المسموح به تشريعياً وبسبب الشدة المتناهية لهذا المسرطن كانت هذه المستويات أجزاء عديدة لكل تريليون . ولو أنه لم يكن مؤكداً ما إذا كان تكوين ن-نيتروزو دايميثيل أمين ميكروبي أو لحيوي فإن الظروف كانت مناسبة للنيتروزة الميكروبية وأن بادئ النتريت كان ذات أصل ميكروبي .

تفاعل النيتروزية nitrosation يعمل كتوضيح جيد عن المغالطة fallacy في فرضية أن الخطورة تكمن في الكيماويات المخلقة وليس في المركبات الطبيعية . كما ذكر قبلًا فلن النباتات والأسماك تحتوي أمينات ثانوية أو ثلاثية . السمك يعتبر مصدر للتراي ميثيل أمين والتراي ميثيل أمين ن-أكسيد . التحولات الميكروبية في انقضاء الهضمية تحول الأمينات الثلاثية إلى أمينات ثانوية والنترات في مياه الشرب والعديد من الخضراوات إلى نترت . النيتروزية تمثل تتابع موجود ولو أن التفاعل قد يكون ميكروبي أو ينتج من التحول اللاحيوي عند درجة حموضة واطية في المعدة . الموضوع لا يتمثل في ما إذا كان المركب الكيماوي يتكون طبيعيًا أو صناعيًا ولكن العبارة بمواصفات وخصائص الجزيء نفسه .

من الأمثلة الأخرى لهذا التنشيط الكشف عن ن-نيتروداي أثيل أمين و ن-نيتروصوديوم أثيل أمين في الحماة الناتجة من النفايات في البلديات (Brewer et al., 1980) . هذين المادتين المحدثا للسرطان وكذلك ن-نيتروزو مورفولين وجدت في عمليات معالجة القمامة كما تم الكشف عن ن-نيتروزو داي إيثانول أمين في مخارج مصنع تنقية السوائل (Richardson et al., 1980) . النيتروسامين الأخير يحتمل أن يكون ناتج التمثيل الميكروبي للداي إيثانول أمين وهو مكون شائع لسوائل القطع وغيرها من المنتجات العديدة . بالإضافة إلى ذلك فلن مشتق النيتروزو لمبيد المبيدات وجد في التربة المعاملة بهذا المبيد العشبي . بعض من هذه العمليات غير الحيوية التي قد تؤدي كذلك إلى النيتروزية .

الأكسدة الفعلة (الايوكسيدية) Epoxidation :

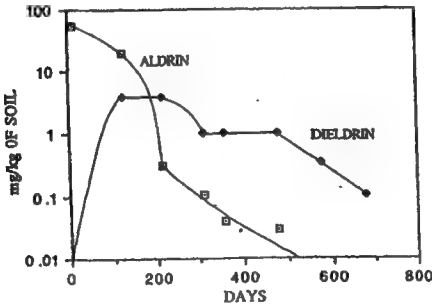
للكائنات الدقيقة ذات مقدرة على تكوين الايوكسيدات من مركبات عديدة تحتوي على روابط زوجية :



في حالة الكيماويات العديدة التي سوقت كمبيدات حشرية فإن هذه الأكسدة تحول السبائ إلى منتج أكثر سمية للحيوانات . هذا النوع من التحول يوضح بتحول الهبتاكلور إلى هبتاكلور ايبوكسيد في التربة (Duffy and Wong, 1967) . وفي التربة الميكروبية (Elsner et al., 1972) والأكسدة المناظرة للألدين إلى الايبوكسيد الخاص به والذي

يطلق عليه ديلدرين في التربة كنتيجة للفعل الميكروبي وفي المزرعة الميكروبية (Korte et al., 1962)

تتسبب الالدرين وما يستتبع ذلك من تكوين الديلدرين يمثل لب المشكلة البيئية ذات التأثيرات الضخمة . السبب أن الديلدرين والتخليق الميكروبي لمركبات الديلدرين موضح في الشكل (٨-٣) . من المعروف أن الديلدرين يوجد في بعض الأراضي لأكثر من ١٥ سنة بعد المعاملة بالالدرين أو الديلدرين نفسه في الأرض لمكافحة الحشرات التي تسكن التربة التي تضر بالمحاصيل . المثال الخاص يتضمن موقع بجوار دينفر - كلورادو التي تعرف بترسانة جبل روكي . في هذا الموقع فإنه بالإضافة إلى الكيمياء التي تصنع بواسطة الجيش الأمريكي توجد شركة خاصة تقوم بتصنيع الالدرين والديلدرين لمكافحة الآفات . لسوء الحظ فإن هذه الشركة كانت تقوم بالتخلص من بقايا المبيد في هذا الموقع ومن ثم وصل تركيز الكيمياء لمستويات عالية عند موقع التخلص ولكنها انتشرت عن منطقة كبيرة من الأراضي حول الترسانة . لقد استمر وجد الديلدرين لأكثر من ٢٠ سنة بعد التخلص منه . الآن أصبحت تكاليف تنظيف التربة الملوثة من الديلدرين وكذلك للكيمياء الأخرى في الماء الأرضي والتي تزيد عن بليون دولار أمريكي .

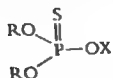


شكل (٨-٣) : ابيوكسدة الالدرين في التربة التي تؤدي إلى تكوين ديلدرين .

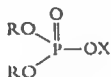
(ماخوذة من Singh et al., 1991)

تحويل الفوسفوروثيونات إلى فوسفات :

من المجموعة التي استخدمت بشكل واسع من المبيدات الحشرية هي الفوسفوروثيونات . هذه المجموعة لها التركيب الشائع التالي :

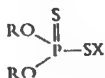


في هذا التركيب R تمثل سلسلة الكيل صغيرة تقليدياً CH_3 أو CH_3CH_2 أما X قد تكون واحدة من تراكيب عديدة مختلفة . هذه الجزيئات لها سمية قليلة ولكنها عندما تتحول إلى الفوسفات المقابلة تصبح مبيدات حشرية فعالة وقوية .

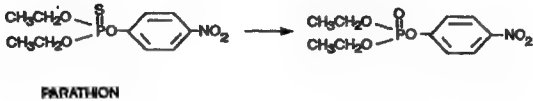


العديد من هذه المركبات ذات سمية عالية كذلك على الإنسان والثدييات الأخرى . ولو أن هذا التنشيط يحدث داخل الحيوان فإنها تحدث كذلك بواسطة الكائنات الدقيقة في النباتات الطبيعية وفي الأراضي الزراعية . هذا التنشيط قد يحدث كذلك كمثل في الأرض المعاملة بالكلورفينفينغوم (Read, 1971b) . هذا النوع من التفاعل عبارة عن فقد الكبريتة التأكسدية والذي يؤدي إلى تكوين منبط شديد لنشاط الكولين استريز . المقدرة المناهضة للكولين استريز قد تزداد بالعامل ١٠٠٠٠ مرة (O'Brien, 1960) . من الأمثلة التقليدية تحول الباراثيون إلى مشتق الأكسجين (المعروف بالاسم بارالوكسون) في التربة والمزارع الميكروبية .

نوع تنشيط مشابه يحدث مع مجموعة من المركبات تعرف بالفوسفوروداثيونات :



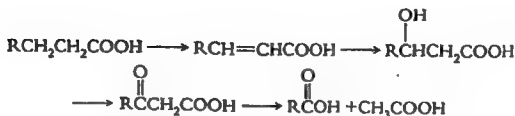
هذه المركبات تصبح نشيطة عندما تتحول $P=O$ إلى $P=S$. المثال الذي وصف جيداً تحول الدايمثوات إلى المشتق الأكسجيني في التربة (Duff and Menzer, 1973) . هذا النوع من التنشيط موضح في الشكل (١-٣) .



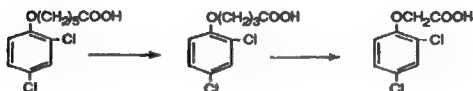
شكل (١-٣) : تحول الباراثيون والدايمثوات إلى مشتقات أكسجينية

تمثيل أحماض فينوكسي الكانويك Metabolism of phenoxy alkanoic acids

المبيد الفسائعي المتميز ٤,٢-د هو نفسه توكسين نباتي phytotoxin . هذا ولو أنه يوجد عدد من المركبات ذات تركيب قريب ولكنها غير نشطة أو فعالة وقد تتحول في النباتات إلى ٤,٢-د ومن ثم تعمل كمبيدات حشائش بعد عملية التنشيط . تحدث تحولات مشابهة في التربة . تجميعاً فإن هذه الأحماض الفينوكسي الكانويك هي W (2.4 - dichlorophenoxy) alknroic acids والرابطة W-Linkage تشير إلى ارتباط الأخير (W) و كربون الحمض الدهني (الكانويك) إلى شق ٤,٢-دايكلوروفينوكسي خلال ذرة الأكسجين . التحول قد يظهر كما هو موضح في الشكل (١٠-٣) مع ٦-٤,٢-دايكلوروفينوكسي (هكسانويك أسيد كمركب كيميائي أصلي, Gutenmann et al., 1964) . يطلق على هذا التتابع oxidation - β لأن الخطوات التي يتم في كل خطوة إزالة ذرتي الكربون بداية تتضمن أكسدة كربون البيتا للشق الحامضي الأليفاتي .

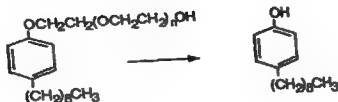


بسبب أن تفاعلات مشابهة تحدث في المزارع البكتيرية (Taylor and Wain, 1962) ويحتمل أن الكيميلات لا تدخل في هذه التفاعلات في الطبيعة بواسطة الميكانيكيات اللاحوية وهذا النوع من التنشيط يبدو أنه ميكروبي .



شكل (٣-١٠) : تحول مركب ٦-(٤,٢-ديكلوروفينوكسي) هكسانويك أسيد إلى ٤-(٢,٤-DB-) وفي النهاية إلى التوكسين النباتي ٢,٤-DB .

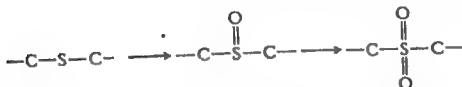
لقد تأكد حدوث تنشيط مرتبط عند إزالة السلسلة الجانبية للمادة النشطة سطحياً فونيل فينول بولي ايزوكميلات بواسطة الكائنات الدقيقة في حماة الصرّف الصحي . المركب هو ٤-فونيلفينول (الشكل ٣-١١) . المركب الأخيرة هام بسبب سميته العالية على الأسماك والكائنات المائية الأخرى (Giger et al., 1984) وهو استروجين ضعيف كذلك (Routledge and Sumpter, 1996) . الاستروجين عبارة عن مادة تحفز تطور خصائص الجنس الثانوية في الإناث . لقد وجد المركب في رواسب الأنهار (Naylor, 1996) . في هذا الطريق فإن مكون المادة المنظفة التي استخدمت على نطاق واسع في المنازل وفي التجارة ينفرد في النهاية إلى المياه السطحية ومن ثم يحدث ضرر .



شكل (١١-٣) : التحول الميكروبي للفينول بولي أيزوكسيلات إلى ٤-فينيل فينول

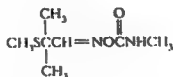
أكسدة الثيوإثيرات Oxidation of thioethers

عدد من الكيماويات التي تحتوي على روابط الثيوإثير (-C-S-C-) تباع كمبيدات حشرية وهي ذات سمية معتدلة على الحشرات ولكنها تنشط وتصبح أكثر فاعلية عندما تتأكسد إلى السلفوكسيدات المقابلة والسلفونات .



تحدث تفاعلات مشابهة في التربة ويفترض أن يحدث ذلك ميكروبيا وفي المزارع النقية لبعض الكائنات الدقيقة . السموم الأساسية في الطبيعة يبدو أنها السلفوكسيد والسلفون أو كلاهما . لقد تم تسويق ثلاثة مركبات كمبيدات حشرية ودرست على نطاق واسع وهي الألديكارب (مرادف تيميك) والفورات (مرادف ثيمت) والداليفسوثون . يستخدم الألديكارب كذلك كمبيد أكاروسي miticide ونيماتودي . تركيب هذه المركبات موضح فيما يلي :

aldicarb:



phorate.



disulfoton:



وفي هذه الحالة فإن الكيريت المجاور للمجموعات الطرفية CH_3CH_2 و CH_3 يتأكسد للسفوكسيد والسلفون المقابل . تكوين المشتقات السامة يحدث في الأرض المعاملة بالالديكارب (Richey et al., 1977) والفورات (Getzin and Shanks, 1970) والدايسلفوثيون (Clapp et al., 1976) . الكائنات الدقيقة تكون كذلك سفوكسيدات وسلفونات أو كلاهما في المزارع التي تم تحصينها مع الالديكارب (Jones, 1976) والفورات . بعض المبيدات المزعومة تتحول كذلك إلى مشتقات السفوكسيد والسلفون المماد في التربة .

التحلل المائي للأسترات Hydrolysis of Esters :

العديد من الأسترات تم تسويقها كمبيدات حشائش ويحدث لها تنشيط بواسطة التحلل المائي لتعطي التوكسين النباتي الواقعي وهو حمض حر (Kerr, 1989) .



التفاعل يحدث كذلك في الأراضي مع فلامايروب - ميثيل وبنزويل - أثيل والدايكورفوب - ميثيل . كما توضح أسماء هذه المركبات فإن R' هي CH_3 أو CH_2CH_3 . المنتج النباتي للتحويل يفترض أن يكون كحول غير سام HOR' .

تنشيطات أخرى Other activations :

عدد من الأنشطة الميكروبية الأخرى تؤدي إلى تكوين المنتجات السامة . كما ذكر سابقاً فإن هذه التنشيطات لم تحدث بشكل عريض وقد تكون متميزة مع كل مركب على حده . من الأمثلة المبكرة عن التنشيط التحول في التربة خاصة بواسطة الكائنات الدقيقة كما يحدث من تحول ٤,٢-ديكلوروفينوكسي إيثيل سلفات إلى ٤,٢-الأول غير ضار أما الأخير توكسين نباتي خطير (الشكل ٣-١٢) . يحدث التفاعل كذلك بواسطة بكتريا باسيليس سيريس (Audus, 1952) . المادة الوسطية المقترحة هي ٤,٢-ديكلوروفينوكسي إيثانول . ولو أن الكائنات الدقيقة تكسر استرات السلفات الأخرى إلا أن المنتجات غير سامة بوجه عام .

الكائنات الدقيقة قادرة على تحويل المبيد الفطري بينوميل (مراف بنليت) إلى استر بتريميذازول كارباميك أسيد ميثيل . كلا المركب الأصلي والناج عباره عن مبيد فطري . مع بعض الفطريات يكون التحول تنشيطي لأنها أكثر حساسية للمنتج (Felsot and Pederch, 1991) .

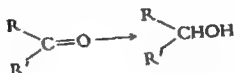
ولو أن البنزين والاثيل بنزين ملوثات معنوية تكمل الماء الأرضي والأراضي من البترول ومنتجاته وكلاهما تتكون بواسطة العمليات الميكروبية في الأرض (Wheat et al., 1996) . لم يحدد البادئات ولا الكائن المعنول بعد .



شكل (٣-١٢) : تنشيط ٢,٤-دايكلوروفينوكسي اثيل سلفات

الدابنزو - بارا - ديوكسينات والداينزوفورانات الكلورينية من بين معظم المواد السامة المعروفة خاصة TCDD . هذه المركبات متناهية الضرر يمكن أن تنتج من ٥,٤,٣ و ٥,٤,٢ ترايكلوروفينولات بواسطة البيروكسيديز (Obers) وآخرون - (١٩٩٠) . البيروكسيديز تستطيع كذلك تحويل بنتاكلوروفينول إلى أوكنتاكلورودي بنزو - بارا - ديوكسين . هذا ولو أن التكوين البيولوجي لهذه السموم في الطبيعة بواسطة الكائنات الدقيقة لم يوصف بعد .

هناك أنواع عديدة أخرى من التنشيط تحدث في المزارع الميكروبية ولكن دورها في الطبيعة غير مؤكد. كمثال الفطر *Cunninghamella elegans* يحول البيرين إلى ٦,١ و ٨,١-ديهيدروكسي بيرينات والذي يحتمل أن يكون ضار للكائنات الراقية . العديد من الكائنات الدقيقة تحول المبيد الفطري ترياديميغون إلى ترياديميغول وحيث أن بعض الفطريات وجدت مقاومة للمركب الأول ولكنها حساسة للمركب الثاني فإن هذا التفاعل يمثل موضع تنشيطي (Dens et al., 1986) والعمليّة تتضمن التفاعل التالي :



بعض أنواع البكتريا في المزارع قادرة على المثالة التأكسدية O-methylate لمركب كلوروجويكولات: المركبات الناتجة من هذه المثالة وجدت سامة للسماك (Allard et al., 1985).



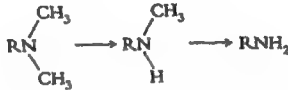
التنشيط بواسطة المثالة الميكروبية معروفة جيدا في حالات الزئبق والزرنيخ والقصدير. لقد لاقى مثالة الزئبق اهتمام كبير لأنه يؤدي إلى تلوث السمك مع استخدام العديد من المصادر المائية تجاريا أو لرياضة صيد السمك. تركيزات ميثيل الزئبق في الحيوانات المائية قد تكون أكبر بمرات عديدة عما هو الحال مع المياه الموجودة فيها بسبب مثالة الزئبق الكاتيوني الذي يؤدي إلى التركيز الحيوي للعنصر. يحدث التحول في البيئات الهوائية واللاهوائية وقد تتكون كلا مونوميثيل ($-CH_3Hg^+$) والدايميثيل للزئبق (CH_3HgCH_3). العملية هذه تحدث في الماء العذب ومصبات الأنهار والرواسب البحرية والأراضي ولكن كان الاهتمام موجه ناحية الرواسب بسبب امتصاص ميثيل الزئبق بواسطة السمك. توجد العديد من أنواع البكتريا قادرة على إجراء خطوة التمثيل هذه في المزارع.

الزئبق غير العضوي يتعرض كذلك لعملية المثالة. ولو أن الزرنيخات والزرنيخات بنفسهما سامة وهي أكثر سمية عن بعض مركبات الميثيل زرنيخ ومن ثم فإن التنشيط الحقيقي غير وارد كما أن مثالة هذا العنصر ذات أهمية واهتمام خاص لأن بعض الأنواع التي حدث لها مثالة تكون متطايرة ومن ثم فإنه قد يحدث تعرض للجهاز التنفسي مع تأثيرات ضارة. في الحقيقة فإن التسمم بالزرنيخ يحدث بسبب استنشاق ميثيل الزئبق الذي ينطلق في البيوت بسبب نشاط الكائنات الدقيقة التي تنمو على أوراق الحوائط المحتوية على الزرنيخ. تتكون مركبات مونوميثيل أرسين (CH_3AsH_2) والدايميثيل أرسين $[(CH_3)_2AsH]$ والأرسين (AsH_3) في التربة وتظهر نواتج تمثيل متطايرة (Cheng and Focht, 1979). بالإضافة إلى ذلك فإن المركبات التالية توجد في مياه البحار والمياه العذبة وكذلك في المزارع الميكروبية (Braman, 1975).

$CH_3AsO(OH)_2$	Methylarsonic acid
$(CH_3)_2AsO(OH)$	Dimethylarsinic acid
$(CH_3)_3As$ (or the oxide)	Trimethylarsine

ولو أن القصدير غير العضوي ذات تأثيرات توكسيكولوجية قليلة فإن صور الميثيل لهذا العنصر ذات سمية عالية . تراي ميثيل ثين كمثال عند التركيزات الواطية يحدث تلف عصبي غير عكسي وكرزة عصبية في المخ ويمتص في الجسم من المعدة والأمعاء وحتى من الجلد (Aldridge & Brown, 1988) . الكائنات الدقيقة في القاع والرواسب وعدد من الأنواع في المزارع النقية قادرة على مثلة القصدير غير العضوي وتكوين مونو ، داي وتراي ميثيل ثين (Gilmour et al., 1987) . حقيقة أن الرواسب المعقمة لا تستطيع تكوين مركبات الميثيل ثين تؤكد أن العملية ميكروبية . حيث أن المونو ، داي والتراي ميثيل ثين توجد في المياه الطبيعية بتركيزات قليلة فإن العملية ليست ظاهرة معملية صرفة . ليس واضحا ما إذا كان التحول الميكروبي يمثل خطورة على الإنسان .

التفاعل العكسي - فقد المثلة demethylation- قد يؤدي إلى تنشيط كذلك مؤيدا بحقيقة أن فقد المثلة لمركب دايغيناميد لإنتاج المونوميثيل ومركب ٢,٢-دايغينيل أسيتاميد غير المثلة بواسطة الفطر ترايكوندوما فيريدي والفطر أسبرجيليس كانديس الذي تحول بادئ غير سام إلى توكسينات نباتية phyto toxins (Kesner and Ries, 1967) وقد لوحظ تحول مشابه في التربة المعاملة بالدايغينيل أميد (Golab et al., 1968) .



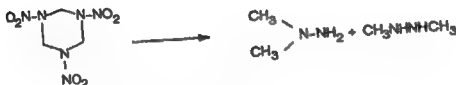
لقد لوحظ تنشيط آخر لإنتاج توكسين نباتي من بادئ غير ضار في التربة وفي مزارع بكتريا بسيدوموناس بتريفيسيانس . التفاعل يتمثل في تحول الفا - أمينو - ٦,٢ دايكلورو بنزالدوكسين إلى ٦,٢-دايكلورو بنزولنتريل .

هناك مسرطنات عديدة أخرى تنتج ميكروبيا . كمثال المسرطنات ١,١ و ٢,١-دايميثيل هيدرازين التي تنتج خلال الانهيار الحيوي اللاهوائي للمادة المفرقة المعروفة RDX (الشكل ٣-١٣) (McCormick et al., 1981) .

في بعض الأحيان لا يؤدي التحول الميكروبي نفسه إلى خلق مادة سامة . هذا ولو أن المنتج يمكن أن يكون ذات أهمية صحية أو بيئية لأنه يدخل في تفاعل غير حيوي يؤدي إلى تكوين مادة ضارة . هذا الوضع حقيقي مع المركبات التي يحدث لها كلورة بسبب معالجة الماء بالكورول للاستهلاك الأدمي . كمثال لهذه المشكلة تحول الدوروسيل

سلفات بواسطة بكتريا القمامة إلى حامض أسيتوأسيتيك والآخر يتحول لإنتاج الكلوروفورم وهو سام عندما يعامل الماء بالكلور (Itoh et al., 1985).

الأمثلة التي ذكرت في هذا المقام تمثل تنشيط من مفهوم غلاني حيث يكون المركب الناتج الأكثرسمية من البادئ . هذا ولو أن الكائنات الدقيقة قد تزيد من تعرض الكائنات الحساسة للسموم ليس فقط لأنها تكون نواتج تمثيل أكثر ضرراً ولكن لأنها تغير من حركة أو ثبات المركبات السامة كذلك . الناتج الميكروبي في الغالب يكون أكثر حركة وفي بعض الأحيان أكثر ثباتاً من الجزيء الأصلي والناتج وليس المركب الأصلي قد يوجد في الماء الأرضي تحت التربة التي نلت البادئ أو في التربة بعد فترة طويلة من اختفاء المركب الأصلي . في هذا الطريق فإن التعرض يمكن أن يحفز ويطول . لذلك فإن الديلدين يظل ثابتاً لفترة طويلة بعد استخدام الالدين في التربة وبعد تمثيله ومن ثم يكون مصدر لتلوث على المدى البعيد . مع مركب ن-نيترودايميثيل أمين الذي يتكون من الدايميثيل أمين ليس التحول فقط هو الذي يؤدي إلى ظهور المسرطن القوي ولكن مركب النيتروزو يتحرك خلال التربة في المياه الأرضية ويحمل مع الماء الأرضي المنساب ويظل ثابتاً لمدة طويلة وهذا على خلاف نقص الضرر وقلة الحركة وتكرارية حدوث الانهيار الحيوي السريع البادئ الأمين .



شكل (١٣-٣) : الانهيار الحيوي لمركب RDX

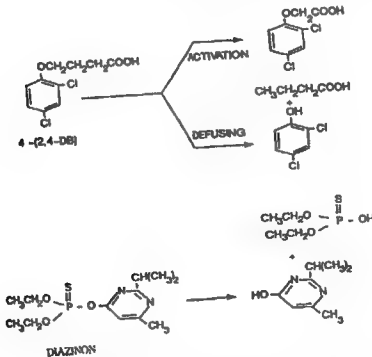
التعطيل أو التبطيل أو فقد السمية Defuring

المركب القابل للتنشيط يكون له أضرار صحية وبيئية إذا دخل في هذا النوع من التفاعل . هذا ولو أن الكائنات الدقيقة حاولت هذا الوسيط إلى ناتج تمثيل مختلف هو نفسه غير ضار ولا يتعرض للتنشيط ومن ثم فإن المشكلة التي تحدث من الوسيط الابتدائي أن تحدث . المركب (A) يتحول إلى (C) وليس (B) كما في الشكل :



تشبيهها بالقنبلة التي تنفجر فقط عندما يشعل الفتيل وهذه الظاهرة يطلق عليها التعطيل.

التعطيل يمثل جيداً بواسطة بعض المبيدات التي تتعرض للتشيط . من بين مبيدات الحشائش من مجموعة الفينوكسي يحدث تشيط لمبيد ٤-(٢،٤-دب) عندما يحدث له أكسدة - بيستا لإنتاج ٤،٢-د . لذلك فإن البكتريا التي تكسر الجزيء عن طريق إزالة حامض البيوتيريك من السلسلة الجانبية لتحرير ٤،٢-دايكلوروفينول في المزرعة (McRae et al., 1963) تقوم بتعطيل الجزيء (الشكل ٣-١٤) . الديازينون ينشط عندما تتحول P=S إلى P=O ولكن تكسيده إلى ٢-أيزوبروبيل-٤-ميثيل-٦-هيدروكسي بيريميدين وداي إيثيل ثيوفوسفات في التربة وفي المزرعة الميكروبية قيل على نفس المنوال تعطيل (الشكل ٣-١٤) . لقد سجلت حالات تعطيل كذلك في عدد من المبيدات الحشرية الأخرى التي تنشط بواسطة تحويل P=S إلى P=O وكمثال عندما يتكسر جزيء أو كل جزيء الباراثيون أو الملاثيون في المزارع البكتيرية أو يتكسر الدايامتوفات في التربة قبل أن ينشط المركب .



شكل (٣-١٤) : تعطيل مبيدي ٤-(٢،٤-دب) والديازينون

التغير في طيف السمية Change in toxicity spectrum

في بعض الحالات يتحول المركب الضار إلى مجموعة واحدة من الكائنات الحية إلى جزيء يحدث ضرر لمجموعة أخرى من الكائنات الحية . ولو أن هذا التغير في طيف أو مدى السمية لا ترقى لما يطلق عليه التنشيط بشكل دقيق ولكن مازال يعتبر تنشيط للمجموعة الثانية من الكائنات لأن المادة التي كانت في الأصل غير ضارة تتحول إلى صورة ضارة لها .

من أكثر حالات التغير في مدى السمية ما حدث في الزراعة اليابانية . كحول بنساكلور بنزيل هو مركب يتم تحمله بواسطة العديد من أنواع النباتات حتى مع تركيزات أكبر من ٢٠٠٠ مللجم/كجم وقد أدخل لمكافحة المرض الفطري الذي يصيب نباتات الأرز وهو مرض لفحة الأرز . هذا ولو أنه بعد سنتين من الاستخدام لوحظت سمية على نباتات الطماطم والخيار والبطيخ خاصة في الحقول التي أضيف إليها قش الأرز إلى الأرض في العام السابق . كنتيجة للحدوث الملحوظ في المحصول وجد أن كحول بنتاكلوروبنزيل تحول في التربة إلى بنتا - ٦,٤,٣,٢ و/أو ٦,٥,٣,٢- نترات و ٦,٤,٢- تريكلوروبنزيل أسيد وجميع هذه المركبات حتى مع تركيزات متناهية في الصغر سامة للعديد من الأنواع النباتية . كنتيجة لهذه التحولات فإن إنتاج وتسويق بنتاكلوروبنزيل الكحول توقف في الحال (Inside, 1972) .

لقد تم وصف العديد من الأمثلة الأخرى التي حدث فيها تغير في مدى أو طيف السمية مع فرضية أنها تحدث بواسطة النشاط الميكروبي (جدول ٣-١) . هذا ولو أن بعض التحولات الموضحة تحدث لحيويًا abiotic . على خلاف حالة كحول بنتاكلوروبنزيل فإن الحالات المذكورة غير معروف أنها تحدث ضرر للأنواع الحساسة في الطبيعة . مع المركبات الأخرى فإن كلا المركب الأصلي وواحد أو أكثر من نواتج تمثله سامة لنوع واحد . لذلك فإن الاتزان يحدث له فقد الأثيل deethylated في التربة وكلا المركب الأصلي ونواتج التمثيل تكون سامة على النباتات (Siron et al., 1973) ، كما أن مبيد الحشائش ٦,٢-ديكلورو بنزونتريل (ديكلوبينيل) يمثل ميكروبيولوجيا في التربة لإنتاج ٦,٢-ديكلورو بنزيميد وكلا البادئ والنتج سامة على النباتات (Verloop, 1972) . التحول الميكروبي لمركب أفيروفلتين B₂₃ إلى مشتق ٢٢-كيتو في التربة يمثل تحول مبيد نيمتودي واحد إلى آخر وفي بعض الحالات الموضحة يكون المنتج السام أكثر شبيهاً عن المركب الكيميائي الأصلي (Gullo et al., 1983) . توجد أنواع من المبيدات الفطرية تتحول ميكروبيولوجيا إلى مواد بنفسها مضادة للفطريات وكمثال مبيد بينوميل

الذي يتحول إلى مضاد الفطريات بنزيميدازول كارباميل أسيد ميثيل إستر بواسطة *saecharonyces cervisiae* (Clemons and Sisler, 1969) كما أن العديد من الكائنات الدقيقة تحول المبيد الفطري تريلايديمفون إلى التريلايديمينول السام (Deas et al., 1986) كما قام الفطر ثيوروسبوا كراسا بتحويل المبيد الفطري كلبتان إلى مضاد الفطر الكاربونيل سلفيد (Somers et al., 1967). هذه التحولات لمضاد الفطر إلى مضاد للفطر وصف في المزارع الميكروبية ولكن الانهيار الحيوي للمبيد الفطري كلوروثالونيل إلى المبيد الفطري ٣,١-دايكرينوميل-٦,٥,٤,٢ تترا كلوروبنزين يحدث في التربة (Rouchaud et al., 1988).

جدول (١-٣) : تغيرات طيف السمية التي تحدث من التحولات الكيميائية .

Reference	التفاعل Reaction	العملية	Process
Odeyemi and Alexander (1977)	Thiram to dimethylamine	من مضاد فطري إلى بادئ سرطن	Antifungal to carcinogen precursor
Day (1991)	DDT to 1,1-dichloro- <i>bis</i> (4-chlorophenyl) ethane	من مبيد حشري إلى سم على السمك	Insecticide to fish toxin
Matsumura et al., (1971)	DDT to 1,1-dichloro- <i>bis</i> (4-chlorophenyl) ethane	من مبيد حشري إلى مبيد أكاروسي	Insecticide to acaricide
George et al., (1992) Prasad (1970)	2,4,5-T to 2,4,5-trichlorophenol Propanil to 3,3', 4,4'-tetrachloroazobenzene	من مبيد حشيش إلى منتج سام جينيا	Herbicide to genotoxic product

: المخاطر من الانهيار الحيوي Risks from biodegradation

من الواضح أن العديد من نواتج التمثيل الضارة تخلق ميكروبيولوجيا في العديد من أنواع البيئات . هذه المنتجات قد تمثل خطورة واضحة وكبيرة على الصحة والنمو أو عفوانية الإنسان وأنواع من الحيوانات والنباتات . من رؤية هذه التحولات كانت الدراسات عن مسارات تكسير المواد الضارة في البيئات الطبيعية ذات أهمية خاصة .

ليس كافياً أن نقوم بقياس ثبات واختفاء المادة الأصلية . ما هي الكائنات الدقيقة التي تجعل من المركب الكيميائي ذات أهمية كبيرة على صحة الإنسان والإنتاج الزراعي أو تعداد الكائنات الحية في النظم البيئية الطبيعية .

يعبر عن هذه الرؤى في الغالب بواسطة مموني التكنولوجيا purveyors وهذه التكنولوجيا ليست مفيدة فقط ولكنها بدون خطورة أيضاً . سواء كانت هذه الرؤية محل الاعتقاد الحقيقي أو تناصر قضية تحقيق الثقة عن أنه لا بد من حقيقة صعوبة تقييم استخدام التكنولوجيا .

كل تكنولوجيا جديدة لها مخاطر . هذه المخاطر قد تكون صغيرة أو كبيرة ولكنها توجد بأي حال من الأحوال . تحديد وتوصيف العوامل أو النواحي المرتبطة بالخطر تعتبر الخطوة الأولى لتقليل أو تجنب المخاطر . في أمثلة عمليات التنشيط التي تناولناها في هذا المقام تم مناقشة هذه المخاطر . هذه الإصدارات ليست كافية ومع تعلم الكثير أو الأكثر حول الخطورة المرتبطة بنواتج التمثيل الميكروبية يكون في الإمكان وضع اقتراحات لتفادي حدوثها أو تقليل تركيزاتها .

ناتج التمثيل ذات النشاط الحيوي الذي يتكون من السم ليس دائماً سام . في بعض الأحيان قد يكون تنشيطي . تحول المركبات السامة إلى منشطات وجدت على وجه الخصوص لمركبات الأصلية السامة على النباتات . كمثال مبيدات الحشائش DNOC و ٤,٢-D يحول كل منها إلى نواتج هدم تنشيط نمو النباتات ولكن تعريف نواتج التمثيل المنشطة لم تحدد بعد .

REFERENCES

- Abrahamsson, K., Ekdahl, A., Collen, J., and Pedersen, M., *Limnol. Oceanogr* 40, 1321-1326 (1995).
- Aldridge, W.N., and Brown, A.W., in "The Biological Alkylation of Heavy Elements" (P.J. Craig and F. Glockling, eds.), pp. 147-163. Royal Society of Chemistry, London, 1988.
- Ayanaba, A., Verstraete, W., and Alexander, M., *J. Natl. Cancer Inst. (U.S.)* 50, 811-813 (1973).
- Beogni, J.J., Jr., and Lawrence, A.W. *J. Water Pollut. Control Fed.* 47, 135-152 (1975).

- Braman, R.S., in *Arsenical Pesticides* (E.,A. Woolson, ed.), pp. 108-123. American Chemical Society, Washington, DC, 1975.
- Brewer, W.S., Draper, A.C., III, and Wey, S.S., *Environ. Pollut. Ser. B* 1, 37-83 (1980).
- Bruinsman, J., *Plant Soil* 12, 249-258 (1982).
- Cerniglia, C.E., Kelly, D.W., Freeman, J.P., and Miller, D.W., *Chem. Biol. Interact.* 57, 203-216 (1986).
- Clapp, D.W., Naylor, D.V., and Lewis, G.C., *J. Environ. Qual.* 5, 207-208 (1976).
- Collins-Thompson, D./L., Sen, N.P., Aris, B., and Schwinghamer, L., *Can. J. Microbiol.* 18, 1968-1971 (1972).
- Day, K.E., in *Pesticide Transformation Products* (L. Somasundaram and J.R. Coats, eds.) pp. 217-241. American Chemical Society, Washington, DC, 1991.
- Deas, A.H.B., Carter, G.A., Clark, T., Clifford, D.R., and James, C.S., *Pestic. Biochem. Physiol.* 26, 10-21 (1986).
- de Jong, E., Field, J.A., Spinner, H.E., Wijnberg, J.B.P.A., and De Bont, J.A.M., *Appl. Environ. Microbiol.* 60, 264-270 (1994).
- Duffy, J.R., and Wong, N., *J. Agric. Food Chem.* 15, 457-464 (1967).
- El Beit, I.O.D.S., Wheelock, J.V., and Cotton, D.E. *Int. J. Environ. Stud.* 12, 215-225 (1978).
- Field, J.A., Verhagen, F.J.M., and de Jong, E., *Trends Biotechnol.* 13, 451-456 (1995).
- Flodin, C., Johansson, E., Boren, H., Grimvall, A., Dahlman, O., and Morck, R., *Environ. Sci. technol.* 31, 2464-2468 (1997).
- Golab, T., Gramlich, J.V., and Probst, G.W., *Abstr. Pap.*, 155th Meet., Am. Chem. soc., San Francisco, Abstr. No. A-50 (1968).
- Gutenmann, W.H., Loos, M.A., Alexander, M., and Lisk, D.J., *Soil Sci. soc. Am. Proc.* 28, 205-207 (1964).

- Haiber, G., Jacob, G., Niedan, V., Knkusi, G., and Scholer, H.F., *Chemosphere* 33, 839-839 (1996).
- Hatzois, K.K., and Penner, D., *Metabolism of Herbicides in Higher Plants*, Burgess Publ. co., Minneapolis MN, 1982.
- Ishida, M., in "Environmental Toxicology of pesticides" (F.M. Matsumura, G.M. Boush, and T. Misato, eds.), pp. 281-306. Academic Press, New York, 1972.
- Sirons, C.J., Frank, R., and Sawyer, T., *J. Agric. Food Chem.* 21, 1016-1020 (1973).
- Svenson, A., Kjeller, L.-O., and Rappe, C., *Environ. Sci. technol.* 23, 900-902 (1989).
- Tanaka, Y., Iwasaki, H., and Kitamori, S., *Water Sci. technol.* 34, 15-20 (1996).
- Taylor, H.F., and Wain, R.L., *Proc. R. Soc. London, Ser. B.* 156, 172-186 (1962).
- Verloop, A., *Residue Rev.* 43, 55-103 (1972).
- Vlasenko, N.L., Zhuravleva, I.L., Terenina, M.B., Golovnya, R.V., and Il'nitskii, A.P., *Gig. Sanit.* 11, 15-17 (1981).
- Wannstedt, C., Rotella, D., and Siuda, J.F., *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 44, 282-287 (1990).
- Wilson, B.H., Smith, G.B., and Rees, J.F., *Environ. Sci. technol.* 20, 997-1002 (1986).
- Yordy, J.R., and Alexander, M., *J. Environ. Qual.* 10, 266-270 (1981).
- Zwickenpflug, W., and Richter, E., *J. Agric. Food Chem.* 42, 2333-2337 (1994).

الباب الرابع

حركية الانهيار الحيوي للملوثات العضوية والحدود الحرجة لمغذيات الكائنات الدقيقة

أولاً : حركية المبيدات والملوثات البيئية Kinetics :

المعلوماتية عن حركية الانهيار الحيوية ضرورية لتقييم ثبات الملوثات العضوية وتقويم تعرض الإنسان والحيوانات والنباتات . بمجرد بدأ انهيار المركب الكيميائي فإن الكمية التي تختفي مع الوقت وشكل منحنى الاختفاء ستكون وظيفة المركب الكيميائي محل التساؤل وتركيزه والكائن الحي المسئول وأنواع العوامل البيئية. المعلومات عن الحركية في منتهى الأهمية لأنها تحدد تركيز المركب الذي يتبقى عند أي وقت ويسمح بالتنبؤ بمستويات التي يمثل للتواجد عند أي وقت في المستقبل وبما يسمح بتقويم ما إذا كان المركب الكيميائي يقل قبل أن ينتقل إلى الموقع الذي يتعرض فيه الإنسان والحيوانات والنباتات . هذه المعلوماتية ضرورية لتقويم شدة الخطر المرتبط مع تعرض الأفراد الحساسة والأنواع للمركب .

لقد ركزت بحوث الحركيات على موضوعين . الأول يتمثل في تقويم العوامل التي تؤثر على كميات المركب الذي يتحول مع كل وحدة زمنية . في هذا الخصوص توجد معلومات كثيرة متاحة عن تأثير درجة الحرارة والحموضة ورطوبة التربة وغيرها من مصادر الكربون على معدلات التحول . الموضوع الثاني يتمثل في تحديد أشكال المنحنيات التي تعبر عن التحول وتقييم أي من نظم الانهيار الفضل توافقاً مع تمثيل الكيمائيات محل الاعتبار في المزرعة الميكروبية وفي الميكروبات المعملية أو عند الضرورة في الحقل . الموضوع الثاني هو مجال التناول في هذا المقام .

في العديد من الحالات تأتت المعلومات عن الحركية من تقييم فقد الجزيء الأصلي فقط . لقد كان ذلك مضموناً مع السموم التي تحطمت تأثيراتها التثبيطية بشكل كامل نتيجة للتفاعل الإنزيمي الأول أو في تتابعات التمثيل والتي لا يحدث معها تراكم لهذه المواد الوسيطة . لا يمكن ضمان هذه الإحداث في حالة حدوث تراكم للمواد الوسيطة خاصة إذا كانت سامة أو إذا كانت أضرارها مازالت واجبة التقييم . في حالات أخرى جاعت المعلومات من اختبارات معدنة mineralization للمركبات ولو أن المعدنة تعكس فقد السمية حيث أن نظاسم اختفاء السمية من البيئة الطبيعية يكون مختلف عن نظام تحول

الجزء العضوي إلى منتجات غير عضوية . لسوء الحظ لم يعطي الاهتمام بالضرورة لحركات الخطوات المختلفة في التحولات في الطبيعة والتي تؤدي إلى تراكم المنتج .

لقد اقترحت العديد من النماذج كي تمثل حركات الانهيار الحيوي . فهم متى تستخدم هذه النماذج ولماذا قد تفشل في وصف البيانات التي تتطلب معرفة الأساسيات النظرية لهذه النماذج . في الشائع تستخدم النماذج لتمثيل البيانات من التقييم والانهيار الحيوي من مفهوم رياضي أو نظري .

دراسة حركات الانهيار الحيوي في البيانات الطبيعية في الغالب رياضي يعكس المستوى الابتدائي الأولي للمعلوماتية حول مجاميع الميكروبات والنشاط في هذه البيانات . من أمثلة الاقتراب الرياضي هو نموذج معدل القوة (Hamaker, 1972) .

$$(1) \dots\dots\dots -dC / dt = kC^n,$$

حيث C تساوي تركيز الوسيط substrate ، t تمثل الوقت ، k ثابت معدل اختفاء المركب ، " عبارة عن معيار التوافق . هذا النموذج يمكن أن يتوافق مع منحنيات اختفاء الوسيط أو بواسطة تغيير n ، k حتى نحصل على توافق جيد . من هذه المعادلة نأكد أن المعدل يتناسب مع قوة تركيز الوسيط . قانون القوة - المعدل يقدم أساس مقارنة المنحنيات المختلفة ولكنه لا يعطي مؤشر لأسباب الأشكال . لذلك فإن هذا النموذج ليس عنده مقومات التنبؤ . بالإضافة إلى ذلك فإن الباحثين المهمين بالنماذج لا يشيرون دائما ما إذا كان النموذج الذي يستخدمونه ذات أساس نظري أو هو نموذج رياضي بسيط ، وما إذا كانت الثوابت في المعادلة ذات معنى طبيعي أو هي معايير متوافقة (Bazin et al., 1976) .

من الاقترابات المناسبة عن حركية الانهيار الحيوي ما يتمثل في اعتبار مزرعة نقية ذات مجموع بكتيري منفرد حيث تنمو وتهدم مركب كيميائي مفرد عضوي ذات مع فرضية عدم وجود حواجز بين الوسيط والخلايا .

العمليات المرتبطة بالنمو process linked to growth

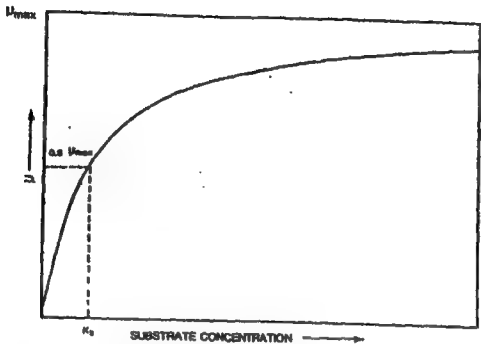
الانهيار الحيوي لوسيط عضوي خاص قد يجري بواسطة الكائنات الدقيقة التي : أ- نتمو على حساب الوسيط هذا وتستخدمه كمصدر للكربون والطاقة وربما عنصر مغذي آخر للكتائر ، ب- النمو على حساب مادة مغذية عضوية أخرى تستخدم كمصدر للكربون والطاقة أو كلاهما عن طريق تمثيل الوسيط محل الاهتمام (ولو أنها لا تستخدم لتوفير معدات البناء اللازمة لبناء الخلية) ، أو ج- لا تنمو مع تمثيل المركب محل الاهتمام .

في هذا المقام سوف نأخذ في الاعتبار مجموع خلايا نوع واحد من البكتيريا مع استخدام مركب عضوي خاص كمصدر للكربون والطاقة . لتبسيط العرض نفترض أن الجزيء العضوي ذائب في الماء وغير سام وأن الكائن الحي ينمو في بيئة سائلة جيدة التهوية وأن المغذيات غير العضوية وعوامل النمو المطلوبة بواسطة البكتيريا موجودة بكميات زائدة عن احتياج الكائن . عند التركيزات المنخفضة من الكربون ومصدر الطاقة فإن معدل نمو الكائن يكون بطيئاً بسبب محدودية مع المستوى المنخفض من الوسيط . إذا تم تحضير وحقق الكائن في دوارق تحتوي على تركيزات زائدة من مركب الكربون فإن معدل النمو سوف يزداد في تناسب مع الزيادة في التركيز أعلى من المستوى العالي المناسب من الوسيط فإن معدل النمو لا يرتفع بشكل ملحوظ مع زيادة التركيزات . في النهاية وعند مستوى مرتفع بشكل مناسب فإن معدل النمو لا يزداد مع الزيادة المتقدمة في نموذج رياضي لهذه العلاقة ويكتب بشيوع كالاتي (1949) Monod التركيز . لقد وضع :

$$M = \frac{\mu \max S}{K_s + S'} \quad (2)$$

حيث μ تمثل معدل النمو الخاص بالبكتيريا ، U_{\max} هو معدل النمو الخاص الأقصى (التي تحدث عند المدى الأعلى من تركيزات الوسيط) ، S تمثل تركيز الوسيط ، K_s تمثل الثابت الذي يمثل تركيز الوسيط التي يكون عندها يكون معدل النمو نصف المعدل الأقصى . التعبير عن معادلة Monod تمثل بيانياً والمنحني زائدي المقطع hyperbolic موضح في الشكل (٤-١) . قيمة K_s تمثل مقدرة الكائن على النمو مع تعاضد المغذي العضوي والقيمة القليلة تعني مقدرة أكبر للبكتيريا مع هذا الجزيء .

قيم K_s تمتد فيما يفوق مدى معتبر . مع البكتيريا القروية فإن قيمة K_s تختلف مع الوسائل المختلفة مع الوسيط المفرد فإن القيمة تعتمد على البكتيريا . بالإضافة إلى ذلك فإن الكائن الدقيق الفردي قد يكون له قيمة K_s مع تركيز وسيط قليل وأخر عند التركيزات العالية . بعض القيم موضحة في الجدول (٤-١) . من هذه البيانات يتأكد في الحال أن القيم تختلف بشكل كبير لا يمكن عمل تعميم من أول نظرة . لقد وجد أن البكتيريا في البيئات الغنية بالغذاء في الغالب لها قيم K_s أعلى عن تلك الخاصة بالبيئات ذات المستويات المنخفضة من المكونات العضوية . الجدول (٤-١) يوضح K_s للتمثيل في المياه الطبيعية مع بيانات يحتمل أن تمثل الأنواع في عينات الماء التي تمثل وبسرعة عن معظم الجزيء المضاد . من السوء ذكر أن تركيزات مصدر الكربون الشائع تتضمن المزرعة الميكروبية يكون أعلى كثيراً عن القيم المسجلة عن K_s .



شكل (٤-١) : العلاقة بين معدل نمو البكتيريا وتركيز مصدر الكربون المعضد لنموها

جدول (٤-١) : قيم K_s للبكتيريا وعينات الماء .

Substrate	Organism or sample	K_s value (mg/liter)	Reference
Glucose	<i>Flavobacterium</i> 1	0.0071	Van Der Kooji and Hijnen (1981)
	<i>Flavobacterium</i> 2	29.1314	
	River water	26	
Glutamate	<i>Aeromonas</i> sp.	0.163, 1.3	Ishida et al., (1982)
	<i>Butyrivibrio fibrisolens</i>	2.1	
Maltose	<i>B. fibrisolens</i>	55	Russell and Bladwin (1979)
Xylose	Natural water	0.0006-0.0018	Bartholomew and Pfaender (1983)
m-Cresol	Natural water	0.0010-0.0051	Bartholomew and Pfaender (1983)
NTA	Natural water	0.060-0.170	Bartholomew and Pfaender (1983)
Phenol	Waster water	1.3-270	Rozich et al., (1985)

قيم K_s الاثنين أو ثوابت القدرة قد تتأكد مع وسيط منفرد في كلا المزارع النقية وفي المجتمعات الميكروبية . القيمة من المزارع النقية تكون منخفضة لحد ما (مما يعني مقدرة عالية) في مدى أقل من ٢٠ ميكروجرام/لتر والأخرى قد تكون عالية (مقدرة منخفضة) وفي مدى من ١ وحتى ١٠ ميكروجرام/لتر . لقد لوحظت قيمتان لثوابت المقدرة مع الكائنات الدقيقة في مياه البحيرة التي تهتم الفينول والتركيزات التي يكون عندها المعدلات نصف القصوى ($\mu_{max} ٠.٥$) تساوي حوالي ٥ وحتى ٤٠٠ ميكروجرام/لتر (Jones and Alexander, 1986) . في عينات البيئة الطبيعية فإن وجود أكثر من ثابت للمقدرة قد تعكس نشاط مجموع منفرد أو كبدايات أنواع مختلفة ذات مقدرة غير متشابهة لنفس الجزيء العضوي . دراسات مشابهة على معلقات الأفلام الحيوية من مياه النهر أوضحت أن أكثر من K_s واحد قد يوصف ويحدد انهيار ٤-كلوروفينول والجلوكوز في عينة بيئية منفردة (Lewis et al., 1988) .

تحت بعض الظروف لا تكون مركبات Monod دقيقة لوصف نمو البكتريا على الوسائط الذائبة في المزرعة النقية (Koch and Wong, 1982) . هذه الشذوذ غير معروفة بشكل عريض وقد يفترض أنها غير شائعة . لقد تمت الإشارة إلى أن المركبات قد تكون غير مناسبة مع المواد الوسيطة التي تمتص أو غير الذائبة أو السامة حتى مع المزارع النقية .

عندما تنمو البكتريا في مزرعة نقية تحتوي على مصدر كربون بتركيز يزيد كثيرا عن K_s فإن معظم الفترة خلال دورة النمو تحدث بدون انخفاض مستوى الوسيط بشكل كبير يؤثر على معدل النمو . لذلك فإن معدل انهيار الوسيط بوضوح بواسطة تركيزه حتى يختفي كلية . خلال هذه الفترة وعندما يكون تركيز مصدر الكربون (وربما المواد المغذية الأخرى) في زيادة فإن الوقت لخلية واحدة للانقسام لإعطاء اثنان والاثنان تنقسم لتعطي أربعة والأربعة تعطي ثمانية وهكذا في ثبات أو معدل ثابت . لذلك فإنه مع الخلايا التي تتضاعف بالانحطاط الزوجي فإن كثافة المجموع تزداد في اضطراب هينسي وفي حالة المغذيات غير المحدودة فإن فترة الوقت الثابتة بين كل تضاعف يحدث . يمكن التعبير عن هذه العلاقة رياضياً على النحو التالي :

$$No(2^n) = N_t \quad (3) \dots\dots\dots$$

حيث No تمثل العدد الابتدائي للخلايا ، N_t = عدد الخلايا بعد الانقسامات ، n هذا قبل تضاعف أسّي (لوغاريتمي) يمكن التعبير عنه كما يلي :

$$\ln N_t - \ln No = kt \quad (4) \dots\dots\dots$$

لو في لوغاريتم Log_{10} :

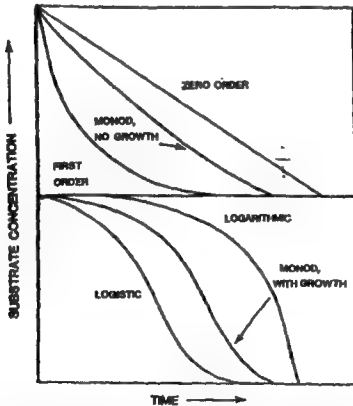
$$\text{Log } N - \text{log } N_0 = kt / 2.303, \quad (5) \dots\dots\dots$$

حيث t تمثل الوقت ، k عبارة عن ثابت معدل النمو الخاص . مع إعادة الترتيب تصبح العلاقة :

$$\text{Log } N = kt / 2.303 + \text{Log } N_0, \quad (6) \dots\dots\dots$$

وعند تمثيل $\text{Log } N$ في مقابل t ينتج خط مستقيم مع انحدار k/s والتقاطع N_0 .
خلال هذه المرحلة الأسية لنمو البكتيريا فإن تمثيل عدد الخلايا في مقابل الوقت تعطي خط مستقيم (Neidhardt et al., 1990) .

إذا افترض أن كل خلية تقوم بتمثيل نفس كمية الوسيط العضوي خلال هذه المرحلة فإن تمثيل لوغاريتم كمية الوسيط التي حدث لها تمثيل (أو كمية الكربون الذي استرجع في الخلايا بالإضافة إلى جميع المنتجات) في مقابل الوقت سوف تعطي خط مستقيم كذلك . هذا لا يعني أن تمثيل لوغاريتم الوسيط المتبقي في مقابل الوقت تعطي خط مستقيم . شكل المنحنى الذي يعكس لوغاريتم النمو موضح في الشكل (٢-٤) .



شكل (٢-٤) : منحنيات اختفاء الكيمائيات التي تمثل بواسطة مركبات مختلفة (مأخوذة من Alexander عام ١٩٨٥ بتصريح من الجمعية الكيميائية الأمريكية)

في البداية يحدث بالتأكيد فقد قليل للمركب الكيميائي لأن كثافة الخلية قليلة ولكن ما أن تصبح كثلة الخلايا كبيرة وتتضاعف أسيا يحدث فقد سريع للمركب الكيميائي في الحلقة . تحدث تضاعفات عديدة في حجم المجموع مع قليل أو عدم فقد مصدر الكربون . والكثير من الاختفاء قد يعزى إلى التضاعفات الأخيرة القليلة في حجم المجموع . الحركات اللوغارتمية للوسيط يمكن التعبير عنها في صور مختلفة كما يلي :

$$Ds/dt = \mu_{max} (30 + X_0 - S) \quad (7) \dots\dots\dots$$

وفي صورة التفاعل كما يلي :

$$S = S_0 + X_0 [1 - \exp(\mu_{max} t)]$$

حيث S_0 تمثل التركيز الابتدائي للوسيط ، s = تركيز الوسيط ، X_0 تمثل كمية الوسيط المطلوبة لإنتاج المجموع الابتدائي (Simkins and Alexander, 1980) . ظروف الحركة اللوغارتمية تكون مقبولة عندما تتضاعف مجموع فردي من البكتريا وتكون S_0 أعلى من ks ($S \gg ks$) . الحركات اللوغارتمية أكتت على اختفاء البزوات في مزارع أنواع بيسومولس واتضح تكوين ثاني أكسيد الكربون (ك_١) من مبيد ٤،٢-دالم على الكربون إشعاعيا الذي أضيف إلى التربة بتركيزات عالية .

حركات النمو عند تركيزات الوسيط الابتدائية أقل كثيرا من ks حيث ($S \ll ks$) مختلفة بوضوح . من الشكل (٤-١) تأكد أن معدل النمو ينخفض مع تركيزات الوسيط المنخفضة في تتابع . لذلك فإنه عند تضاعف بكتريا إيشيريشبا كولاي في الوسط ذات مستويات الجلوكوز المنخفضة فإن معدل نموها كان متناسبا مع تركيز الجلوكوز (Shehata and Marr, 1971) . عندما تتضاعف المزرعة في الوسط مع مستويات الجلوكوز المنخفضة هذه فإن الخلايا تستمر في الزيادة في العدد ولكن بسبب اضطراب نقص تركيز الوسيط يحدث بطيء مضطرب في معدل النمو ومن ثم تطول الفترة بين كل تضاعف . في تبين مع المرحلة اللوغارتمية والتي يكون فيها وقت التضاعف ثابت فإن النمو عند تركيز وسيط أقل من ks يتميز بطول وقت التضاعف المتزايد حتى مع ارتفاع عدد الخلايا . هذا يعرف بالنمو المنطقي logistic growth وحركات هذا النظام من التضاعف تتجلى في حركات اختفاء الوسيط إذا كانت كل خلية تقوم بالضرورة بتمثيل نفس كمية مصدر الكربون الخاص بها .

منحنى النمو المنطقي لاقى اهتمام من رجالات ليكولوجية المجموع لعديد من السنوات (Odum, 1971) المنطقي المنطقي له شكل حرف S وهو متماثل حول نقطة

الإلتواء point of inflection . هذا يتأكد من تمثيل الحركات المنطقية لاختفاء الوسيط (الشكل ٤-٢) . بسبب التركيز المنخفض للوسيط فإنه قد تحدث زيادة محسوسة في أعداد الخلايا عندما يكون حجم المجموع صغير ومن ثم فإن القليل من الوسيط والقليل من الخلايا ضرورية لهذا النظام من الانهيار الحيوي . الحركات المنطقية يمكن أن تكتب في صورة مختلفة كما يلي :

$$(9) \dots\dots\dots -ds/dt = ds(so + x_0 - s)$$

أو في صورة تكامل كما يلي :

$$(10) \dots \quad S = \frac{S_0 + X_0}{1 + (X_0/S_0) \exp(h(S_0 + X_0)t)}$$

حيث $\mu_{\max}/ks = k$. الحركات المنطقية لوحظت مع معدنة ٢ ميكروجرام فينول وسبعة ميكروجرام ٤-نيتروفينول لكل لتر في ماء البحيرة (جونز والكمندر - ١٩٨٦) .

عندما يتبع النمو البكتيري المنطقي حركات منطقية فإن المنحنى في الوقت الذي ترتفع فيه الكثافة من ١٠ إلى ٩٠% من الكثافة القصوى للمجموع يمكن أن تكون مقارنة للخط المستقيم . لذلك فإنه عندما يكون التركيز الابتدائي للوسيط أقل من ks ($so \ll ks$) مع وجود خلايا قليلة تكون قادرة على استخدام هذا المركب الكيميائي كمصدر لكريون النمو فإنه ما يبدو أن حركات خطية في الحقيقة ما هي إلا انعكاس للتحويل المنطقي.

عندما يكون التركيز الابتدائي للوسيط يقارب نفس قيمة ks ($so = ks$) لا تستخدم الحركات اللوغاريتمية ولا المنطقية . الموقف يكون أكثر تعقيداً بسبب أن μ لا تعتمد مباشرة على تركيز الوسيط (كما في حالة ما تكون $so \ll ks$ أو لا تعتمد بشكل كبير عليها) (كما في حالة ما تكون $so \gg ks$) (الشكل ٤-١) . نظام اختفاء الوسيط في هذا المدى من التركيزات يطلق عليه حركات النمو لموندو وشكل منحنى فقد المركب الكيميائي موضح في الشكل (٤-٢) . موندو مع حركات النمو يمكن أن يبرر عنها رياضياً في صور مختلفة على النحو التالي :

$$(11) \dots \quad -\frac{dS}{dt} = \frac{\mu_{\max} S(S_0 + X_0 - S)}{K_s + S}$$

وفي صورة تكمل كما يلي :

$$(12) \dots K_s \ln (S/S_0) = (S_0 + X_0 + K) \ln (X/X_0) - (S_0 + X_0) e^{-X/X_0}$$

حيث X تساوي كمية الوسيط اللازمة لإنتاج كثافة المجموع . هذه الحركات تصف تمثيل البنزوات بواسطة أنواع بيسيدوموناس عند مستويات بنزوات قريبة من K_s ومعدنة ٤ -نيتروفينول في مياه البحيرات (Jones and Alexander, 1986) .

مع التركيزات العالية فإن العديد من الملوثات تكون سامة للكثير من الكائنات الدقيقة التي تستخدمها كمصادر للكربون . مع هذه الكيميائيات فإن العلاقة التقليدية بين معدل نمو البكتيريا وتركيز مصدرها للكربون كما هو موضح في الشكل (١-٤) لم يتحصل عليها . ولو أن معدل النمو يزداد مع الزيادة ولكن التركيز الواطي للوسيط وعندما يصل التركيز لأعلى فإن معدل النمو ينخفض مع ارتفاع مستوى الوسيط بعد ذلك . هذا الخفض نتيجة للفعل المضاد للميكروبات للمركب الكيميائي . هذه العلاقة بين معدل النمو وتركيز المادة العضوية عالية السمية يمكن أن توصف Haldene لمعادلة Monod .

$$(13) \dots \mu = \frac{\mu_{\max} S}{K_1 + S + (S^2/K_2)}$$

حيث k_1 عبارة عن ثابت التنشيط الذي يعكس خفض معدل النمو بواسطة الوسيط السام . لقد استخدمت هذه المعادلة لوصف حركات الفينول وتمثيل البنثاكلوروفينول بواسطة الكائنات الدقيقة (Rozich et al., 1985) .

الانهيار الحيوي بواسطة الكائنات غير النامية Nongrowing organisms

كسي تنمو البكتيريا بشكل جيد يجب أن تكون كمية الوسيط عالية بما فيه الكفاية لعدد الخلايا النشطة على المركب بما يسمح بالعديد أو بكثير من التضاعف . إذا كانت كثافة خلايا البكتيريا عالية نسبياً بالنسبة لتركيز الوسيط يكون من الممكن حدوث قليل أو عدم زيادة في أعداد الخلايا . تحت هذه الظروف يمكن أن يأخذ البعض في الاعتبار ثلاثة

حالات : $ks \gg so$ ، $so \sim ks$ ، $so \ll ks$. هذه الحركات تحاكي التفاعلات الإنزيمية بسبب أن التضاعف لا يتضمن العملية . العلاقة بين معدل تفاعل الإنزيم وتركيز الوسيط لأن الإنزيم في الغالب يعبر عنه بواسطة معادلة Michaelis – Menten .

$$v = \frac{V_{\max} S}{K_m + S} \quad \dots (14)$$

حيث v تساوي معدل التفاعل v_{\max} تمثل معدل التفاعل الأقصى ، K_m ثابت يطلق عليه ثابت ميخائيليس . المعادلة (١٤) تمثل نفس العلاقة كما هي مع معادلة Monod (معادلة ٢) وهي تختلف فقط في إحلال v_{\max} و K_m مع μ و μ_{\max} و ks على التوالي . بالإضافة إلى ذلك فإن التمثيل البياني للمعادلة يكون هو نفسه كما في الشكل (١-٤) مع إحلال r و V_{\max} و K_m مع μ و μ_{\max} و ks . الاختلاف الضروري الذي يوجد في حركات ميخائيليس – منت يتمثل في أن كمية المادة المتفاعلة (الإنزيم) ثابتة بينما في حركات M فإن كمية المادة المتفاعلة (الخلايا) تزداد بسبب التكاثر الميكروبي . بسبب أن حركات ميخائيليس – منت وصفت على أساس المادة المتفاعلة على الثابتة فإن هذه الحركات تكون مفيدة للخلايا غير النامية .

بالنظر للشكل (١-٤) ومع استخدام v و v_{\max} و K_m في مكان μ و μ_{\max} و ks فإن حركات الانهيار الحيوي بواسطة الخلايا غير النامية تصبح مؤكدة كدليل في الحال . مع التركيزات الابتدائية للوسيط الأعلى من K_m ($so \gg K_m$) فإن المعدل لا ينخفض كثيراً حيث أن الخلايا تحول الوسيط العضوي والتي يتحرك في أقصى يمين المنحنى حتى نقطة اليسار والتي لا تغير كثيراً . بكلمات أخرى فإن المعدل يجب أن يكون ثابتاً بالضرورة مع انخفاض التركيز من المستويات العالية إلى تركيزات أقل ولكنها مازالت أعلى من K_m . المعدل يكون خطي أو لاستخدام الاصطلاح من حركات الكيمائيات فإنه يتبع حركات المرتبة صفر Zero-order kinetics . على العكس عندما يكون تركيز الوسيط الابتدائي أقل كثيراً من K_m ($so \ll K_m$) وتمثل المركب يمضي لأقل من التركيز فإن المعدل يقل في نسبة أو تناسب مع الخفض في تركيز الوسيط لأن المعدل ما هو إلا وظيفة مباشرة للتركيز . في هذه الحالة فإن المعدل ينخفض بشكل مستمر مع انخفاض مستوى الوسيط بسبب التمثيل الميكروبي . هذه العلاقة تعرف بحركات المرتبة الأولى first order kinetics .

مع الخلايا غير التامة فإن الحركات عندما تكون $so \sim ks$ ، $so \ll ks$ ، $so \gg ks$ يطلق عليها مرتبة الصفر zero-order . لا نمو Mondo وحركات المرتبة الأولى . يعبر عن الحركات رياضياً على النحو التالي :

$$-ds/dt = k_1 s \quad (15) \dots\dots\dots$$

وصورة التكامل هي :

$$S = So \exp. (-k_1 t), \quad (16) \dots\dots\dots$$

حيث t هي الوقت ، s هي تركيز الوسيط عند الوقت t ، $k_1 = \mu_{max} (x_0/ks)$ ، الاصطلاح k_1 يمثل ثابت معدل المرتبة الأولى ويعبر عنه في وحدات (الوقت)

بالنسبة لحركات لا نمو Monod فلاّن صورة التباين تكون :

$$(17) \dots\dots\dots - \frac{ds}{dt} = \frac{k_2 s}{k_1 + s}$$

وصورة التكامل تكون : $k_2 \ln (s / so) + s - so = k_1 t$ (١٨)

حيث $U_{max} X_0 = k_2$

مع حركات الرتبة الأولى فلاّن صورة التباين تكون :

$$(19) \dots\dots\dots - \frac{ds}{dt} = k_2$$

وصورة التكامل تكون $s = so - k_2 t$ (٢٠)

في حركات الرتبة الأولى نفقد كمية ثابتة لكل وحدة وقت .

نظم الانهيار الحيوى التى تحدث مع الرتبة صفر ولا نمو Monod وحركات الرتبة الأولى موضحة في الشكل (٣-٤) .

للتعبير عن لا نمو مونود كما هو الحال مع حركات ميخائيلس - منتن يتم إحلال K_2 بواسطة K_{on} وتكون K_2 مساوية $Bo - V_{max}$ فى معادلات التباين والتكامل . الاصطلاح Bo عبارة عن كثافة المجموع الابتدائى . حركات ميخائيلس - منتن أ

وحركات الخلايا غير النامية خاص إلى أنها تصف حركات الانهيار الحيوي لمبيد بيكلورام في التربة (Meikle et al., 1973) والتمثيل الابتدائي لمركب ٥,٣ - دايكلورينزوت و ٤ - أمينو - ٥,٣ - دايكلورونيترووات بواسطة مزرعة غنية لا هوائية تحول هذه الجزئيات إلى الميثان (Suflita et el, 1983) والرتبة الأولى ولا نمو مونود وحركات الرتبة الأولى في بعض الأحيان تصف بشكل أفضل معدنة الفينول في حياة البحيرة (Jones and Alexander , 1986) .

الاصطلاحات للرتبة الأولى والصفر تأتي من الحركات الخاصة بالكيميائيات . في عملية الرتبة الأولى فإن المعدل يتناسب مع تركيز مادة متفاعلة منفردة ولغرض هذه المناقشة تعتبر المادة المتفاعلة هي الوسيط Substrate . عندما يتم تمثيل التركيز في مقابل الوقت كما في الشكل (٤-٧) فإن التركيز يتناقص بمعدل ثابت في عمليات الرتبة صفر ولكنه يتناقص بسرعة في البداية ثم يبطئ أكثر في عمليات الرتبة الأولى . كما ذكر قبلًا فقد كمية ثابتة لكل وحدة وقت في تفاعلات التربة صفر ونسبة مئوية ثابتة تختفي لكل وحدة وقت في تفاعلات الرتبة الأولى .

حركات الرتبة صفر Zero - order kinetics

حركات الرتبة صفر أو الانهيار الحيوي للوسائط العضوية (أو مستحضرات نواتج المركبات العضوية) لوحظت بشكل متكرر . تبعاً للنظرية التي ذكرت قبلًا فإن هذه المعدلات يجب أن تتأكد في عمليات تتأثر بواسطة الخلايا غير النامية عندما تكون $K_2 \gg K_1$ (أو $K_m \gg S_0$) ويبدو أنها تتأكد كذلك عندما تنمو البكتيريا منطقياً بسبب أن $S < K_s$. التحول الخطي قد يحدث تحت الظروف التالية :

أ - للمادة الغذائية التي تحدد نمو المجموع النشط تصبح متاحة بمعدل ثابت ولكن المعدل لا يقلل الاحتياج أو الحاجة الكلية للكائنات الحية . كمثال فإن العديد من البكتيريا تنمو خطياً في البيئة السائلة عندما يدخل الأكسجين المحلول بمعدل يحدد تضاعفها اللاحق (Brown , et al. 1988) . محدودية الأكسجين (O_2) يحتمل أن تفسر لماذا تنمو بعض الفطريات في الوسط مع تهوية إضافية تنمغل في مرحلة النمو اللحظي (Gillie , 1968) محدودية الأكسجين هذه للانهار الحيوي تميل للحدوث مع تركيزات عالية من الوسيط . حركات الرتبة صفر تصنف كذلك الانهيار الحيوي بواسطة مزرعة مخلوطة من الأنثراسين في التربة معمولة في صورة عجينة ويفترض أن تكون نتيجة للمعدل الخلطي لتفرق الايدروكربون في الوسط المائي .

ب- الكائنات الحية تستخدم دور بعض العناصر المغذية الضرورية أو عامل النمو . كمثال فإن إنتاج الميثان بواسطة *Methano sarcina* تحول من معدل لوغاريمى إلى معدل خطى عندما تستزف الفوسفات فى الوسط (Archer , 1985) . من الأسباب الممكنة أن تركيز بعض الإنزيمات أو النظام الإنزيمى الضرورى للتضاعف المتقدم يكون ثابت (Monod , 1949) .

ج- حجم مجموع الكائنات الحية ذات النشاط على المركب العضوى يصبح كبيراً نتيجة للإضافة السابقة للمركب الكيميائى وإدخال زيادة ثانية من المركب . تحت هذه الظروف فإن الكتلة الحيوية للمجموع الكبير فعلاً قد لا يزداد حيث أنها تحطم وتهدم الزيادة الثانية مع فرضية أنه عند إضافة تركيز الإضافة الثانية يكون أعلى من K_s . لقد لوحظ ذلك عندما قامت المزرعة الغنية اللا هوائية التى تأكلت إلى تمثيل ٣- كلوروبنزوات التى استقبلت زيادة ثانية للمركب الكيميائى (Sufli et al, 1983) وعندما تم تعريض عينات تحت التربة بشكل متكرر لتركيزات عالية من التولوين .

د - المجموع ينمو على بعض مركبات الكربون التى لها ذوبانية منخفضة فى الماء والكمية فى المحلول المائى استهلكت كلية . أسباب هذا الوضع ليست واضحة حتى الآن . لقد سجل النمو الخطى للمزارع النقية من البكتريا والخميرة وأحياناً الفطر للناسى أو ثلاثى ، رباعى ، خماسى ، سداسى والأوكتويكان (Thomas at al, 1986) وهى المادة التى تعرف بالشمع الرخو *Slack wax* الذى يحوى من ٧٠ إلى ٩٠% من البارافين الصلب ذات السلسلة المستقيمة والكوليستيرول والبيتستوستيرول والفينانثرين والايديركوبونات العطرية عديدة الحلقات البلورية أو المدمصة . هذا النمو الخطى فى المزرعة النقية يتبع تكرارياً فترة نمو لوغاريمى لأن المجموع الابتدائى الصغير للكائنات الدقيقة يحتمل أن ينمو أولاً بشكل غير مقيد على المركب الكيميائى الذائب أو غيره من المغذيات العضوية الذائبة عندئذ وعندما تستزف هذه المغذيات واستخدام المركب الكيميائى الذى لم يكن فى البداية فى المرحلة المائية .

لقد تمت الإشارة بشكل متكرر عن حركات الرتبة صفر للتدهيل الحيوى (جدول ٤ -٢) . بالإضافة إلى ذلك فإن المعدلات الخطية وجمت مع التركيزات متناهية الصغر (١٠٢ بيكوجرام / لتر) والتى بدون شك تكون تحت K_s وحتى التركيزات العالية (١٠ جم / لتر) والتى بدون شك أعلى من K_s . فى حالات قليلة فإن التحول التمثيل يكون فى مرتبة الصفر مع التركيزات العالية وفى التربة الأولى عند تركيزات منخفضة

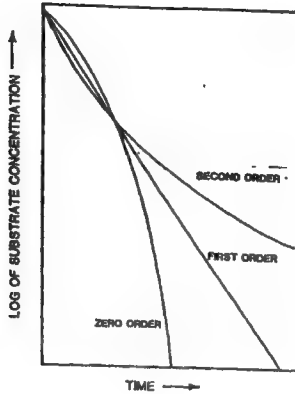
وكمثال معدنة المالك هيرازيد فى التربة (Helweg , 1975) لو معدنة للجلوكوز وكحول ايزوكسيلات للخطى فى مياه الخليج .

حركيات الرتبة الأولى First – order kinetics

الانهيار الحيوى من الرتبة الأولى يتوقع حدوثه عندما يكون تركيز المركب الكيميائى أقل من K_s (أو K_m) والكائنات الدقيقة لا تزيد للوفرة ومن الممكن أن يكون ذلك لعدم تيسر كفاية من الكربون لتعضيد التضاعف أو بسبب أن بعض العوامل المغذية الأخرى غير كافية لو لا توجد . من الطرق الشائعة لتمثيل الحركيات من الرتبة الأولى هو تمثيل لوغاريتم التركيز للمركب الكيميائى المتبقى (أو لوغاريتم S / S_0) كوظيفة للوقت وإذا كان التفاعل من الترتيب الأولى يتم الحصول على خط مستقيم (الشكل ٤ - ٣) . حركيات الرتبة الأولى تسمى فى بعض الأحيان حركيات نصف فترة الحياة لأن نصف كمية المركب اختفت فى الوقت t والنصف الآخر سيبقى حتى الوقت $2t$ والنصف مرة أخرى عند الوقت $3t$. بكلمات أخرى إذا كانت نصف فترة الحياة ٢٠ يوم فإن الكمية المتبقية بعد ٢٠ ، ٤٠ ، ٦٠ ، ٨٠ يوم تساوى $1/2$ ، $1/4$ ، $1/8$ ، $1/16$ من الكمية الابتدائية .

جدول (٤-٧) : للمركبات التي تمثل بواسطة حركات رتبة الصفر في العينات من
البيئات الطبيعية

Chemical	Concentration (per liter of water or kg of soil)	Environmental sample	Reference
1,1,1- Trichloroetha	100 mg	Biofilm	Wren and Rittman (1996)
Phenol	102 pg-10g	Lake water	Subba-Rao et al. (1982)
2,4 - D	1.5 ng	Lake water	Subta - Rao et al. (1982)
Aniline	5.7 ng-500 ug	Lake water	Subba - Rao et al. (1982)
Diethanolamine	21 ng	Scream water	Boethling and Alexander (1979)
Toluene	380 , 3900ng	Seawater	Button et al. (1981)
4,6-Dinitro -2- methylphenol	5-2500 ug	Soil	Hurle and pfefferkom (1972)
NTA	10,200 ug	Estuarine water	Pfaender et al. (1985)
Benzylamine	20,200 ug	Lake water	Subba - Rao et al. (1982)
Di (2- ethylhexyl) phthalate	21-200 ug	Lake water	Subba - Rao et al. (1982)
N-Nitrosodierhanolamine	54,940 ug	Lake water	Yordy and Alexander (1980)
	940 ug	Sewage	Yordy and Alexander (1980)
Glucose	1, 10 mg	Bay water	Vashon and Schwab (1982)
2,4 -D	25 - 100 mg	Aquatic	Hemmett and Faust (1969)
Glyphosate	90 mg	Soil	Torstenson and Aarnisepp (1977)
Maleic hydrazide	120 mg	Soil	Helweg (1975)
Glucose	400 mg	Activated sludge	Gaudy et al. (1963)
Butyrate	1.15 g	Activated sludge	Mateles and Chian (1969)



شكل (٣-٤) : تمثيل لوغاريتم الوسيط المتبقى كوظيفة الوقت وهو تقليدياً تفاعلات التربة الأولى والصفر والرتبة الثانية (مأخوذة من Hamaker , 1966) .

لقد لوحظت حركات الرتبة الأولى مع تمثيل الجلوكوز بواسطة بكتريا سالمونيلا تيليموسريم عند تركيز (٠,٤ ميكروجرام / لتر) وتحت ذلك تدعم للنمو وبالنسبة للانتهيار الحيوى لكمية ٢٠٠ ميكروجرام من الميثيل برافثيون لكل لتر فى مياه البحار (Badewy , 1984) and El- Dib , ١٩٨٤ وكمية ٥,٣ ميكروجرام من الميثيل برافثيون لكل لتر فى الرواسب اللاهوائية وكمية ٤ ملليجرام من الهكسازينون لكل كيلوجرام من التربة و ٠,٥ ميكروجرام فينول لكل لتر فى مياه البحيرات و ١,١ - ترايكورو اثنان عند تركيز أعلى من واحد ملليجرام / لتر فى مفاعل الفيلم الحيوى المحقون بالبكتريا المؤكسدة للميثان (Arvin , 1991) وفى المعجنة اللاهوائية للهكساديكانول فى الحماة المهضومة وتركيزات ٠,٠٤ وحتى ٤,٠ مللجم كلوروسلفيرون لكل كيلوجرام من التربة وتركيزات من ٠,٨٥ وحتى ١٤٠ ميكروجرام من فيزوكمبيالت الكحول الخطى لكل لتر فى مياه الخليج وعدد من الكيمياء الأخرى . العديد من النقد عن تحولات التربة الأولى لم تكن مقبولة

ولو أنها قد تكون صحيحة بسبب بيانات قليلة جداً تناولت تحديد الحركات المناسبة والعديد تم رفضه لأن البيانات لا تتوافق مع الرتبة الأولى بشكل كافى .

حركات الرتبة الأولى تستخدم بشيوع لوصف الانهيار الحيوى فى نماذج السلوك أو المائل البيئى لأنه يمكن التعبير رياضياً وبسهولة فى هذه النماذج . لمؤء الحظ فإن هذا التوافق مع النماذج فى الغالب يأخذ المسبق على معيار التقييم الأخرى ذات الأهمية الأكبر وأن القبول الأعلى لهذا النوع من الحركات قد يؤدى إلى استنتاجات غير صحيحة عن ثبات الكيمائيات السامة . العديد من الباحثين يتمسكون بحركات الرتبة الأولى بسبب سهولة تمثيل وتحليل البيانات وسهولة تمثيل لوجاريتم الكمية المتبقية من المركب الكيمائى فى مقابل الوقت على صورة خط مستقيم بصرف النظر عن تطابق الخط مع النقاط وسهولة التنبؤ بالتركيزات المستقبلية بمجرد تحديد الوقت اللازم لفقد نصف كمية المركب الكيمائى .

من الأهمية التركيز على أن الملوث الذى يتبع هدمه حركات الرتبة الأولى تظل ثابتة لمدة طويلة بعد تخطى نصف فترة الحياة لأن المستوى يقل باضطراد بمعدلات متناقصة . هذا فى توافق مع التحولات اللوغارتمية أو ذات الرتبة صفر والأولى تنتج أو تؤدى إلى فقد الكثير والكثير لكل وحدة زمن والأخير يؤدى إلى معدل ثابت حتى ينتهى المركب الكيمائى تماماً .

عند عمل نماذج للتنبؤ بالحركية تم استخدام حقيقة أنه عند تركيزات الوسيط الأقل من K_s فإن معدلات هدم الوسيط تكون من الرتبة الأولى والخلايا المسؤولة عن الهدم لا تنمو لأى درجة محسوسة . فى البيانات المختلفة فإن ثوابت الرتبة الأولى وعدد الخلايا القادرة على تمثيل الوسيط تكون مختلفة . ولو أنه قد اقترح أنه لأغراض التنبؤ يمكن الاستخدام الخاص للقيمة المتحصل عليها بقسمة ثابت معدل الرتبة الأولى بواسطة عدد الخلايا الموجودة فى البيانات الطبيعية .

قد يقوم البعض بكتابة معادلة Monod على النحو التالى :

$$-\frac{dS}{dt} = \frac{\mu_{max} BS}{Y(K_s + S)}$$

حيث B تساوى كثافة الخلية البكتيرية و Y تساوى معامل الناتج أو عدد البكتيريا لكل ملليجرام من الوسيط . عندما يكون تركيز الوسيط أقل كثيراً من K_s يمكن أن يعبر عن

$$-\frac{dS}{dt} = k_d BS$$

الوضع تقريبى كما يلى :

$$(22) \dots\dots\dots - \frac{dS}{dt} = K_b BS$$

Kb تساوى Umax / xks وتسمى ثابت معدل الرتبة الثانية (Second order)

(Paris et al) . استخدام الاصطلاح رتبة ثانية من سوء الطالع لأنه يشوش هذه التعبيرات مع حركات الرتبة الثانية للكيمياء ولن يستخدم في هذا النظام لهذا السبب . من القيمة الهامة المطلوبة لتحديد هذه العلاقة هي عدد الخلايا التي تقوم فعليا بهدم الوسيط ولكن هذه القيمة يصعب الحصول عليها للمجموع في الطبيعة . لذلك فإن الأعداد المستخدمة تمثل أعداد البكتيريا الكلية التي تجعل هذا الاقتراب أقل قيمة خاصة بسبب أن النسبة المئوية لعدد الخلايا الكلية القادرة على هدم الكيمائيات المختلفة في الغالب تختلف كثيراً في النظم البيئية المختلفة . لقد استخدمت هذه الحركات لتوصيف تمثيل الملائيون في المزارع الميكروبية (Falco et al, 1977) والميثيل برانيون والداي أنيل فثالات بواسطة السموات الميكروبية والتحلل المائي لاستر ٤,٢ - د بواسطة الكائنات الدقيقة النامية على سطوح السموات غير الطافية في المياه العذبة وكذلك تحول العديد من الكيمائيات في مياه البحيرات (Peris et al, 1981) .

الرتب المختلفة للتفاعل اثنان منها اعتبرت في المعادلة التالية :

$$rate = -\frac{dC}{dt} = kC^n$$

حيث k تمثل ثابت المعدل ، C تمثل التركيز ، n تمثل رتبة التفاعل (سبق ذكره في المعادلة ١١) .

من هذه المعادلة تأكد أن المعدل يتناسب مع قوة المركب انكيميائي (أو الوسيط S فى هذا المحتوى) (Hamaker , 1972) . فى تفاعلات الرتبة الأولى والصفر تكون المعادلة :

$$- (dC/dt) = k$$

مع تفاعل الرتبة صفر و

$$- (dC/dt) = kC$$

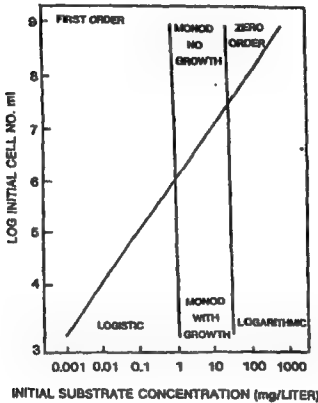
للتفاعل من الرتبة الأولى . في تفاعل الرتبة الثانية فإن المعدل يتناسب مع القوة الثالثة (مثل المربع) لتركيز جزء مادة متفاعلة منفردة (المعدل = kC^2) أو في ظروف أخرى إلى تركيز مادتين متفاعلتين (المعدل = $kC_1 C_2$) وفي كلا الحالتين فإن تركيزات المركبين المشتركين في التفاعل تتغير مع الوقت . من مفهوم وجود مادتين متفاعلتين فقد استخدم اصطلاح الرتبة الثانية للاظهار الحيوى : أحد المواد المتفاعلة يكون الوسيط والآخر هو الكتلة الحيوية الميكروبية . هذا ولو أن كلا المادتين المتفاعلتين في العمليات اللا حيوية تنخفض تقليدياً في التركيز في هذه التحولات بينما في الانهيار الحيوى فإن الخلايا قد تتضاعف أو تظل الأعداد ثابتة . هذا ولو أن هذه الحركات تمثل حقيقة معدلات الرتبة الأولى مقسومة على عدد الخلايا . في الكثير من المسميات الكلاسيكية للمركبات الكيميائية فإن تمثيل لوغاريتم تركيز المركب الكيميائى المتبقى في حالة وجود مادة متفاعلة منفردة في مقابل الوقت سوف تعطى خط قد يكون مستقيم أو منحني لأسفل أو منحني لأعلى للرتب الأولى والصفر أو الثانية (أو أعلى) للتفاعلات على التوالي (الشكل ٤-٣) .

فى الغالب يتم أخذ عينتان أو ثلاثة قبل عمل التنبؤات عن كمية المركب الكيميائى الذى يتبقى عند الموقع فى المستقبل مع نفس قيم التحليل الابتدائية فإن نماذج الحركات المختلفة سوف تنتبأ بكميات واسعة الاختلاف من المادة الكيميائية المتبقية عند لوقات لاحقة متأخرة . إذا أخذ فى الاعتبار حالة موقع ملوث بمقدار ١٠ ملجم / لتر فى البداية و ٩ ملجم / لتر بعد ٣٠ يوم . إذا تم عمل التنبؤات بالوقت حتى ينخفض التركيز لحد قبلى منتظم وليكن ١٠ ميكروجرام / لتر فإن التنبؤات قد تقدر ٣٣ يوم مع النموذج اللوغاريتمى و ٣٠٠ يوم لنموذج رتبة الصفر ، أكثر من ٥ سنوات مع نموذج الرتبة الأولى وقد تصل لقرون للنموذج الذى يبدأ بالرتبة الأولى ويتبع بالرتبة الثانية والمرحلة البطيئة من الانهيار . فى هذا الخصوص يكون من الأهمية ملاحظة أن التشابهات من المحاور X فى الشكل (٤-٢) قد تكون مضللة فإن الفترات الزمنية مع بعض النماذج تكون قصيرة والأخرى مع نماذج أخرى قد تكون طويلة جداً .

المنافسة السابقة تعتبر الحركات فى علاقة مع كثافة البكتريا النشطة إلى الوسيط وتركيز الوسيط . العلاقة يمكن أن تمثل بشكل بسيط (الشكل ٤-٤) . لغرض هذا التمثيل يؤخذ فى الاعتبار أن :

١ - الخلايا لا تنمو (القطاعات الثلاثة أعلى من القطر) بسبب أن تركيز الوسيط غير كافى الطو لتعضيد حتى تضاعف منفرد .

ب - تنمو بسبب وجود كريسون كافي بما يسمح بالمجموع بالزيادة في الحجم (القطاعات الثلاثة تحت الخط) . من العلامات للفاتحة للتمثيل ks ويمكن أن يكون بأى قيمة ولكن ولأغراض المثال تم اختيار ١ مللجم / لتر اعتباريا وتميل بواسطة خط رأسى . قسيم كثافة البكتيريا تمثل لكل مليلتر وهذا هو ما اتفق عليه رجالات الميكروبيولوجيا . لفرض هذا التمثيل لفترض أن واحد بيكوجرام من الوسيط مطلوب لتكوين خلية بكتيرية واحدة . وهذه القيمة تقارب ما هو موجود فى الطبيعة .



شكل (٤-٤) : حركات الانهيار الحيوى كوظيفة لتركيز الوسيط وعدد البكتيريا القادرة على تمثيل هذا الوسيط. السنظم تحت خط اللقطر يمثل حركات الانهيار الحيوى بواسطة البكتيريا باستخدام الوسيط كمصدر الكربون والطاقة للنمو (مأخوذة من Sinkins and Alexander ، عام ١٩٨٤) .

المواضع الدقيقة للخطوط الراسية بخلاف ks غير مؤكدة ولكنها تقع عند مواقع لتوضيح أن :

أ - معدل النمو U وهو يصاب عند حوالي U_{max} حتى ينهار كل الوسيط تقريباً (الخط الرأسى إلى يمين ks) .

ب - أن معدل الانهيار لكل خلية يتفاوت بشكل كبير مع تركيز الوسيط (الخط الرأسى على يسار ks) . لذلك فإن المقطعين كل عند المعيار والوسط واليمين يحقق So ks $>> So \sim ks$ ، والمقاطع الثلاثة أعلى والثلاثة تحت القطر تشير إلى الخلايا غير النامية والنامية . من هذا الشكل فإن مدى كثافات الخلايا وتركيزات الوسيط التى تتفاعل مع كل من النماذج الستة مؤكد .

لقد وجد (Seow et al. 1986) أن النماذج من عائلة Monod لا تحقق توافق جيد للمنحنيات التى تمثل معدنة التركيزات الواطية من الفينول ، ٤ - نيتروفينول ، أنيلين ، ٤،٢ - دايكلوروفينول ، بنزىل أمين ، NTA ، والسيلوهكسول أمين ، نماذج عائلة Monod لا تتوافق بشكل جيد لمنحنيات اختفاء الأتزازين ، اللينورون ، والبيكلورام . أظهرت دراسات أخرى أن حركات الرتبة الأولى تتوافق مع منحنيات الاختفاء للوسيط ولو أنه عندما اختبرت الانهيار الحيوى لأكثر من تركيز المركب العضوى فإن ثابت المعدل المقدر غالباً يتفاوت مع التركيز الابتدائى والذى لا يكون ثابتاً ومتوافقاً مع حركات الرتبة الأولى .

البيئات الطبيعية فى غاية التعقيد من النواحي الطبيعية والكيميائية كما أن تكوين مجتمعاتها الميكروبية غير متجانس والمكونات اللا حيوية متفاعلة ونشطة بوجه عام . لذلك فإن استخدام النماذج الموجودة لحركات الانهيار الحيوى فى العديد من النظم البيئية الطبيعية فى الغالب تكون محل تساؤل .

العوامل التالية تمثل مركز الاستقراء للحركات محل التناول تحت الظروف الطبيعية:

أ - حواجز الانتشار قد تحد أو تمنع التلامس بين الخلايا الميكروبية ووسائطها العضوية .

ب - العديد من الجزئيات العضوية تمتص على معدن الطين أو مكونات الدبال فى الأراضى والرواسب وحركات الانهيار للوسائط الممتصة قد تكون مختلفة مع نفس المركبات الحرة فى المحلول .

ج - وجود الجزئيات العضوية الأخرى التى يمكن أن تعمل بواسطة أنواع الانهيار الحيوى قد تقلل أو تحفز من استخدام كيميائيات الاختبار .

د - التزويد بالمواد المغذية غير العضوية والأكسجين أو عوامل النمو قد تتحكم في معدل التحول والعملية تنظم حينئذ بواسطة انتشار هذه المغذيات أو معدل تكوينها أو إعادة التكوين بواسطة السكان الآخرين من المجتمع .

هـ - العديد من الأنواع قد تحدث تمثيل لنفس المركبات العضوية تلقائياً وهذه الكائنات قد يكون لها قيم K_m , k_s للوسيط .

س - البروتوزوا أو الأنواع التي تتطفل على المجاميع التي تقوم بالانهيار الحيوى قد تتحكم في النمو والحجم أو نشاط المجاميع المسؤولة للانهيار الحيوى .

ص - العديد من الكيمائيات المخلفة أو الملوثات تزيد في ذوبانيتها المنخفضة في الماء وحركات تحولها قد تكون غير متشابهة بشكل كامل عن المركبات في الوسط المائى .

ع - خلايا المجموع النشط قد تمتص أو تتطور في مستعمرات دقيقة وحركات العملية التي تتأثر بواسطة البكتريا الممتصة أو المستعمرات الدقيقة لم تفعل بعد .

غ - العديد من المركبات العضوية تختفى فقط بعد فترة أقلمة والطرق ولا توجد الآن والتي تمكن من التنبؤ بطول هذه الفترة أو تحدد النسبة المئوية للوقت بين إدخال المركب الكيميائى وهدمه الكلى . لقد خلص الباحثون إلى أن جميع نماذج الحركات المتاحة تقريبا تتجاهل فترة الأقلمة .

الانتشار والامتصاص Diffusion and Sorption

بسبب التباينات الهامة في نماذج حركات الانهيار الحيوى من جراء اختلاف تركيز الوسيط ومن ثم فإن العملية التي تخفض التركيز بشكل كبير لا بد أن تؤثر على معدل الانهيار الحيوى . كلا العمليات الطبيعية والكيميائية وكمثال الانتشار إلى مواقع غير متاحة والامتصاص قد تتضمنها العمليات . نقص اعتبار حركات الانتشار والامتصاص قد تساهم في حدوث الغسل الناتج للنماذج الخاصة بالمصير البيئى فى محاكاة القياسات العملية . الامتصاص فى العادة يعامل كاتزان سريع وعملية عكسية . ولكن دراسات الحركية أوضحت أن الامتصاص يفضل تمثيله على أنه عملية ثنائية المراحل مع مرحلة ابتدائية سريعة (أقل من ساعة) يتبعها مرحلة طويلة (أيام) ولأن انتشار المذاب إلى مواقع امتصاص داخلية تتحكم فى معدل المرحلة الثانية . معدلات الامتصاص والانتشار

إلى المواقع غير سهلة المنال قد تكون مشابهة للعديد من معدلات الانهيار الحيوى ومن ثم فإن هذه العمليات غير الحيوية قد تتنافس بفاعلية مع الكائنات الدقيقة على الوسيط .

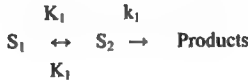
امتصاص المركب الكيميائى له تأثير كبير على الانهيار لهذا المركب . مع هذا حدث اهتمام قليل مما يثير الدهشة عن حركات الانهيار الحيوى للجزيئات الممتصة . لقد اقترح نموذج بواسطة Miheki and Luthy , 1988 حيث اعتبر الانتشار عامل تحكم وبنى النموذج على أساس أن المركب الموجود فى المرحلة المائية فقط هو الذى يعمل على الكائنات الدقيقة . نموذج الانتشار القطرى للرجعى من الامتصاص الذى يأخذ فى الحسبان تأثير حجم كتل التربة تم تطويره لوصف انهيار هكساكلور وميكروهكسان وهذا النموذج يأخذ فى الاعتبار كذلك انتشار الوسائط داخل جسيمات التربة (Rijoarts et al., 1990) . فى الدراسة الأخيرة ولو أن المعدلات الابتدائية للانهيار الحيوى كانت أكبر من المعدلات الابتدائية للتحلل لو عدم الامتصاص Desorption فإن معدل التحلل التلقائى قد لا يكون المعيار المناسب لحركات الانهيار الحيوى . حديثاً تم اقتراح نموذج مختلف يأخذ فى الاعتبار الامتصاص والانهيار الحيوى وكذلك الانتشار للمواقع الداخلية فى مادة الأرض مع الانهيار الحيوى الذى وصف بواسطة حركات Monod والامتصاص والانتشار بواسطة حركات الرتبة الأولى . لقد تم اقتراح نموذج مختلف بواسطة الباحثان Miller and Alexander , 1991 لامتصاص الوسائط العضوية التى يسهل تحررها من سطح المواد الصلبة وهذا النموذج يعطى توافق جيد للانهيار الحيوى للبترين أمين والتي اصبحت اوليا على طين المونتموريلونيت .

من المسلم به أن الانتشار يتحكم كذلك فى تيسر العديد من الوسائط العضوية إلى الكائنات الدقيقة وتؤثر على معدل انهيار هذه الكيمائيات . لقد اقترح Rovira and Greacen , 1957 أن الكثير من المادة العضوية الأصلية للتربة تمت حمايتها من هجوم الميكروبات عن طريق حجزها داخل المسام الصغيرة . لقد أدت دراسات أخرى للحصول على دليل أن ثبات مركب ٢,١ - داييوميثان قد يرجع إلى احتجازه فى المسام غاية فى الدقة Nanopores للتربة مما يجعله غير ميسر للانهيار الميكروبي . التربة تتكون من مسام ذات أحجام مختلفة كما أن جزء كبير من الحجم الكلى للمسام يتكون من مسام ذات أقطار أقل من واحد ميكرومتر وحتى ٠,١ ميكرومتر . لقد وجد Casida (1971) أن معظم بكتريا التربة يتراوح حجمها من ٠,٥ إلى ٠,٨ ميكرومتر وقد أوضحت الدراسات أن متوسط قطر مسام التربة التى تحتل بواسطة البكتريا أكبر من ذلك وتقرب من ٢ ميكرومتر (Kilbertos , 1980) . لقد اقترحت هذه الموجدات أن المركبات العضوية

تمسك داخل هذه الثقوب الدقيقة ولا تكون في متناول الكائنات الدقيقة حتى مع البكتيريا الأصغر . لذلك فإن انتشار المركبات العضوية في وخارج هذه المسام قد يكون عامل هام في التحكم في معدل الانهيار الحيوي للمركبات.

تيسر العديد من الملوثات الكارهة للماء تتأثر بشكل ملحوظ إذا كان الجزيء في حالة مسائل غير مائي (NAPL) عند موضع التلوث . هذا المسائل قد يكون زيت من انسكاب السبحار أو بترول من خزانات الجازولين أو مذيب من الخزان التالف الذي يوضع في الأرض أو مخلوط من المذيبات عند موضع النفايات الخطرة . نماذج حركات الانهيار الحيوي للوسائط داخل NAPL لم توضع . معدل الانهيار يتأثر بدون شك بواسطة المساحة بين السطوح وهي مساحة السطح بين NAPL والوسط المائي ويجب أن يؤخذ في الاعتبار حركات النمو الميكروبي بين السطوح في الوسط المائي فقط أو في كلا ما بين السطح والمحلل المائي .

الاقترب لحركات أكثر تعقيداً تمثل من خلال نماذج ذات مكونات . في نماذج الحركات هذه يفترض أن الوسيط يوجد في مكونين تعريف أى منهما غير معروف . المركب الكيميائي في أحد المكونات قد يكون متاحاً للاستخدام الميكروبي والذي يوجد في المكون الثاني قد يكون في صورة حدث فيها تحول للمركب الكيميائي . في البيئة التي تحتوي على مادة خاصة فإن حالة المحلول ومع إمكانية المسام المملوءة بالهواء كما في الأراضي المتميزة فإن المكونات قد يمثل الوسيط متاح بحرية للكائنات الدقيقة وتعرض لمعدنة سريعة . المكون الثاني قد يكون الوسيط الذي لا يسهل تيسره لأنه مدمص على الأسطح الغروية أو مستقر في المسام الدقيقة وغير ميسر أو متاح . بعد استنزاف إمداد الوسيط في المكون الأول فإن المعدل المتتابع للانهيار الحيوي يتحكم فيه بواسطة معدل التحرر أو الانتشار للوسيط من المسام الدقيقة غير المتاحة للمواقع التي تحتوي على الكائنات الدقيقة للنشطة . معدلات انتقال الكتلة للوسيط بين المكونين قد تمثل بالمعايير k_1 و k_2 ، ومعدل التحولات الميكروبية للوسيط في المكون المتحرك إلى المنتج كما يلي :



بواسطة مكونات للتربة ويفترض أن الكائنات الدقيقة تقوم بهدم المركب الكيميائي الموجود حراً في محلول التربة كمكون متاح (Furmidge and Osgerby , 1967) .

لقد استخدم نماذج ذات المكونات لوصف الانهيار الحيوي للمركبات العضوية التي تضاف للتربة . لقد طبق الباحثان Hamaker and Goring , 1976 النموذج ذات المكونات لمنحنيات انهيار الترياكلوبير في التربة . منحنيان من الرتبة الأولى حققا أفضل تطابق عن نظم الاختفاء في التربة لثلاثة مبيدات حشائش من مجموعة الدانيتروأنيولين والميثريبيزين على درجة حرارة ٥٣٠م عند درجات الحرارة الواطئة حققت حركات الرتبة الأولى أفضل تطابق للبيانات . لقد نجح (Parker and Doxtader , 1983) في مطابقة وظائف لثان من الرتبة الأولى مع المنحنيات التي تمثل تمثيل ٤,٢ - د في الأرض ولكن المعدل الثاني كمن أسرع من الأول ومن الممكن أن يكون نتاج نمو المجموع الذي يمثل ٤,٢ - د . تمثيل اللوديكانيك بواسطة الفطر كلاوسوبوريوم ريزينيا يحدث في مرحلتين خطيين (Lindley and Heydeman , 1986) .

الانتشار قد يتحكم كذلك في الانهيار الحيوي مع تراكيزات عالية من المركب الكيميائي العضوي . معدل انتشار الأكسجين أو المغذيات غير العضوية قد تكون محددة . هذه المحدودية قد تكون سائدة على وجه الخصوص مع البكتريا النامية في مستعمرات دقيقة . معدل انتشار المنتجات السامة بعيداً عن الكائنات النشطة قد تتحكم كذلك في نموها وفي التمثيل .

من الصعوبة دراسة تأثير الانتشار على التحول الحيوي في التربة الطبيعية حيث تتمثل الصعوبات في التخلص أو إزالة التباينات المؤثرة الأخرى في هذا النظام المعقد في نظام مصرف تقوم فيه بكتريا بسيدوموناس بتمثيل الجلوتامات في غشاء الخرز المستبعد للجويل تحصل على أدلة تشير إلى دور الانتشار في السيطرة على الانهيار الحيوي . في هذه الحالة فإن زيادة حجم المحلول الممكوك داخل الخرز والذي يستخدم البكتريا وليس الوسيط يؤدي إلى زيادة بطيئة في المعدلات الابتدائية للمعدنة ومدى منخفض من المعدنة في النهاية ومعدلات أكبر في المرحلة الثانية أو مرحلة الذيل . هذا النظام المعرف يمكن من تبسيط التعريف الرياضي للعمليات الطبيعية والحيوية المشاركة والتقدير المستقل والتجريب لمعدلات النقل والانهيار .

حركات النموذج ذات المكونات يستخدم كذلك تحت بعض الظروف التي فيها تترام المنتجات لبعض الوقت قبل أن تتحول إلى ثاني أكسيد الكربون . في اختبارات الانهيار الحيوي التي تتضمن تقدير تكوين ثاني أكسيد الكربون ١٤ (المعلم إشعاعياً) من الوسيط

ذات الكربون ١٤ فإن الوسيط المعلم إشعاعياً يكون بالضرورة أحد المكونات والمنتج المعلم إشعاعياً والذي يتراكم مؤقتاً في الثاني . هذه الحركات تتأكد عندما يقوم مجاميع مختلفة بإجراء العملية حيث يكون لها خطوتان منفصلتان في تحويل المركب الأصلي إلى ثاني أكسيد الكربون.

تمثيل أحد المواد الوسيطة خلال النمو على آخر

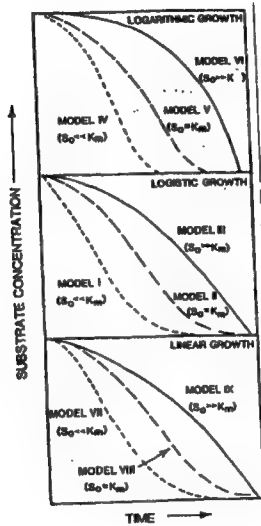
في نماذج النمو الثلاثة التي ذكرت قبلاً فإن الخلايا تتضاعف على حساب المركب الكيميائي الذي تم تقدير الانهيار الحيوي له . هذا ولو أن البكتيريا قد تنمو على حساب مركب عضوي خاص . المركب الذي تم قياس انهياره الحيوي قد يظل كوسيط ولكنه لا يساهم كثيراً في الإمداد بالكربون الذي تستخدمه الخلية لعمل كتلة حيوية أكثر . عملية التمثيل هذه دون التزويد بالكربون للكائنات الحية التي تقوم بالتمثيل قد تحدث بسبب أن تركيز المادة محل الاهتمام تحت الحد الحرج المطلوب لموازنة النمو أو لأنه يعمل فقط بواسطة التمثيل المرافق .

لقد تم تطوير النظم الرياضية للوقوف على حركات الانهيار الحيوي لمركب كيميائي عضوي عندما تعكس التحولات كلا تمثيل هذا الوسيط والنمو الفوري التلقائي للبكتيريا على مركب ثاني . النظم تعتمد على ازدواج حركات Monod للنمو حركات ميخائيليس - مينتين التي تم ذكرها قبلاً . لقد تم تطوير تسعة نماذج والتسعة تعكس نمو خطي ومنطقي وأسى على واحد من الوسائط وتركيزات الوسيط الثاني (الذي انهياره الحيوي محل الاهتمام) تحت أو حول أو أعلى Km (الجدول ٤-٣) . النماذج ترقم اعتباراً من I وحتى IX وقد تم نشر الصور المتباينة والتكاملية للمعادلات لكل منها (Schmidt et al., 1985) . أشكال المنحنيات تمثل حركات الاختفاء بوجوده في الشكل (٤-٥) .

جدول (٤-٣) : نماذج حركات الانهيار الحيوي للوسائط التي لا تعضد النمو ولكنها تمثل بواسطة المجاميع النامية على وسائط عضوية أخرى .

Type of growth	Concentration of test compound		
	S << Km	S ~ Km	S >> Km
Logistic	I	II	III
Logarithmic	IV	V	VI
Linear	VII	VIII	IX

لتوضيح مدى وإمكانية تطبيق هذه النماذج نأخذ في الاعتبار حالة تحول تركيز منخفض من المركب الكيميائي الذي لا يعضد النمو ولكنه يعمل عليه بواسطة عدد كبير من الخلايا واختفاء المركب يتبع الرتبة الأولى . هذا بينما إذا كان يوجد مركب عضوي ثاني بمستوى يعضد النمو فإن تمثيل الجزء الأول سوف يعكس كلا حركات النمو على هذا المركب الثاني وكذلك الحركات التي تستخدم طبيعياً على النظام الإنزيمي الذي يحفز تمثيل المركب الأول .



شكل (٤-٥) : أشكال منحنويات اختفاء الوسيط لقسم نماذج من الحركات اعتماداً على النمو على وسيط عضوي واحد وتمثيل التفاعل للمركب الثاني (Schmidt et al, 1985) .

لقد أجريت الاختبارات لتحديد مدى تطبيق النماذج الموضحة في الجدول (٤-٣) .
لذلك فإن هـم تركيزات منخفضة من الفينول أو الجلوكوز بواسطة نوعين من البكتريا نمو
على مصادر كربون أخرى تنطبق أفضل بواسطة النماذج I , IV , وانهيار ٤- نيترو فينول
بواسطة سلالة من بسيدوموناس في وجود الجلوكوز تنطبق أكثر بواسطة النموذج
V (Schmidt et al , 1987) . حركات المعدنة في التربة لكمية ٥ ميكروجرام من ٤-
نيترو فينول لكل كيلوجرام في وجود تركيزات زيادة من الفينول تتغير من حركات لا نمو
إلى حركات تعكس نمو المجموع الذي يحدث معدنة لمركب ٤- نيترو فينول على الفينول
(Scow et al., 1949) . الانهيار الحيوي للمواد الأثينية النشطة سطحيا بواسطة
بكتريا البيوفيلم من الأنهار الملونة توصف أفضل بواسطة النموذج (Lee et al., 1995)
I . النموذج IV ينطبق أفضل مع منحني معدنة ٤- نيترو فينول في وجود ٥ ميكروجرام
من الفينول لكل كيلوجرام والنموذج I يقدم أفضل تطابق في وجود ١٠ ، ٢٥٠ ملجم
فينول لكل كيلوجرام من التربة . تعداد لو حصر البكتريا تؤكد أن مجموع الكائنات الدقيقة
القادرة على استخدام ٤- نيترو فينول تتضاعف بالتأكد . النموذج IV يعطى تطابق جيد
عن الانهيار الحيوي لكمية ٠,٢ - ٢٠ ميكروجرام فينول لكل لتر والمستويات المقارنة
للمركب ٤- نيترو فينول في مياه البحيرات والنموذج I يعطى تطابق جيد لمعدنة
الكابو فيوران المعلم إشعاعيا على الكربونيل وكمية ١ - ٧ ميكروجرام من الفينول لكل لتر
من مياه البحيرات . الانهيار الحيوي للصوديوم دوديسيل سلفات في ١٦ - ١٩ عينة من
مياه النهر وجدت تتطابق أفضل بواسطة النموذج IV بينما المعدنة بواسطة أكينيتوباكتر
جونسوني للفينول عند تركيزات N توصف أفضل بواسطة النموذج VII (Hoyle et al ,
1995) .

النموذج الموجود في الجدول (٤-٣) يحتمل أن يكون مناسباً للمركبات التي تعمل
بواسطة التمثيل المرافق Cometabolism ولو أن هذا لم يقيم تجريبياً بعد . هذا ولو أنه
قد استخدمت نماذج أخرى لوصف حركات التمثيل المرافق للترايكلورواثيلين بواسطة
البكتريا المؤكدة للميثان في غياب الميثان . لقد اعتبر التثبيط المتافسي في نموذج التمثيل
المرافق للمركبات الكلورينية بواسطة البكتريا المؤكدة للميثان وقد تم الاهتمام بالسمية
على الكائنات الدقيقة الخاصة بمنتجات التمثيل المرافق مما أدى للحصول على نماذج
إضافية . في بعض الحالات وحتى مع الحركات من الرتبة الأولى أو الصفر قد تعطى
تقريب جيد عن الحركات كما في تحول البيروكلور في المياه العذبة والقمامة (Novick
and Alexander , 1985) . من غير الولد أن النماذج الثلاثة في العمود الأيمن من

الجدول (٤-٣) (نماذج III , VI , IX) أن تكون منطقية لاختيار المركبات التي تعضد للنمو بسبب :

أ - إذا كانت So عالية بما فيه الكفاية (النماذج تعتبر $So \gg Km$) والكائنات الحية تتضاعف على المركب المختبر .

ب- واحد من المركبين الذي يعضد النمو قد يعيق نمو المركب الثاني ، في كلا الحالات فإن هذه النظم للحركات أن تستخدم .

Three – half – order kinetics حركيات رتبة الثلاثة أنصاف

لقد اقترح Brunner and Focht , 1984 نموذج الرتبة الثلاثة أنصاف لمعدنة المركبات العضوية في التربة . توجد صورتان للنموذج ، واحد يفترض نمو خطي والأخرى تمثل نمو أسي . النمو الخطي للنموذج الثلاثة أنصاف يمكن أن يستخدم عندما يحدث نمو قليل أو لا نمو .

$$(٢٦) \dots\dots\dots P = S_0 (1 - \exp [- k_1 t - (k_2 t^2 / 2)]) + k_0 t$$

حيث P تمثل تركيز المنتج ، K_1 ثابت لكل وحدة وقت ، k_2 ثابت في وحدات مربع الوقت التبادلي أو العكسي ، K_0 تمثل ثابت المعدل للرتبة صفر . نموذج النمو الأسي يكون في الصورة .

$$(٢٧) \dots\dots\dots P = S_0 (1 - \exp " k_1 t - \frac{E_0}{u} (\exp ut) - 1 ") + k_0 t$$

من مميزات نموذج رتبة الثلاثة أنصاف تمثل في أنه يطابق ويلتزم حزمة البيانات تحتوي على مرحلة أكلمة كما أنه يمكن أن يستخدم مع مختلف ظروف النمو الميكروبي المختلفة كما أنه يطابق المرحلة البطيئة للمعدنة والتي تلاحظ في الجزء الأخير من منحنيات المعدنة . النمو الخطي لنموذج الثلاثة أنصاف تطابق مع منحنيات معدنة البيفيل في التربة ومع منحنيات معدنة البيفيل للتركيزات المنخفضة لمركب ٤- نيتروفينول والبنزيل أمين (Scow et al, 1986) . الصورة الأسي للنموذج تطابقت مع منحنيات ثنائي أكسيد الكربون المنطلق من الجلوكوز الذي أضيف للتربة والتي تم تسعيمها بأشعة جاما لخفض كثافة المجموع . نموذج الرتبة الثلاثة أنصاف يناسب كذلك وصف حركات معدنة داي (٢- اثيل هكسيل) فثالات والعديد من المواد ذات الجذب المسطح التي

اضيفت للتربة وتحول مركبي الجذب المسطحى الجلوكوز وحمض البالميك فى هاضم الحماة اللا هوائى .

حركات الصلبيات الفطرية Kinetics of Fungal processes

من المجالات التى لم يتم تناولها فى حركات الانهيار الحيوى تلك التى تتمثل فى إسهام الفطريات فى معدل تمثيل المركبات العضوية . فى العديد من الأراضى يبدو أن الفطريات أكثر أهمية عن البكتريا فى تنفس المجتمع (Anderson and Domsch , 1973) هذا ولو أن النظرية التى تعبر عن الحركات المرتبطة بالنمو والانهيار الحيوى تشتق من التوقعات الخاصة بتضاعف البكتريا . لحد ما فإن الكتلة الحيوية للفطر قد تزيد لوغاريتميا فإن حركات تمثيلها قد يفترض أنها تمثل وتتطابق مع ما يحدث مع البكتريا . حيث أن الكتلة الحيوية للفطر تزداد خلال استمالة وتفرع الهيفات (ليس بسبب الانشطار الزوجى Binary Fission) وأن الكائنات الحياتن تدخل فى تغيرات مورفولوجية خلال دورة الحياة لذلك فإنه لا يوجد سبب لتوقع أن حركات Monod يمكن أن تطبق وتستخدم مع الفطريات . لقد تمت الإشارة إلى أن الحركات اللوغاريتمية يمكن أن نصف النمو غير المقيد للفطريات فى المزرعة السائلة (Righelato , 1975) . للحركات المكعبة Cubic والتى فيها يتم تمثيل الجذر التكعيبي للوزن الجاف أو نشاط تنفس الفطر فى مقابل الوقت تنتج خط مستقيم وقد لوحظ ذلك فى المزروعات التى يتم رجاها مع عدد من أنواع الفطريات والاكثيوميسيتس . هذا النظام من الكتلة الحيوية التى تزيد يحتمل أن تعكس حقيقة أن نمو العديد من الأنواع تقيد بشكل كبير حتى نهاية الخيوط وهذه الخيوط تتطور خطيا عند معدل ثابت . إذا حدث هذا الامتداد الخطى فى ثلاثة اتجاهات فإن كتلة هيفات الفطر التى تتطور على شكل أقراص قد تبدو كنواثر لها أقطار تزداد بمعدل ثابت . مع العديد من الفطريات التى لا تكون هذه الأقراص فى مخلوط المزرعة السائلة فإن حركات الجذر التربيعي يفترض ألا تطبق (Mandels , 1965) . ولا يجب أن تستخدم حتى وصل النمو غير المقيد إلى النهاية . الحركات التكعيبية قد تتميز بزيادة الكتلة الحيوية للكائنات الدقيقة الخيطية الأخرى مثل بعض الاكثيوميسيتس . معدل النمو على سطح بيئة الأجسام ولو أنها خيطية وتكون فى مادة مسامية ثلاثية الأبعاد مثل التربة فإن الحركات ستكون مختلفة .

الاختبارات المباشرة لحركات المعدنة فى الرمل والمزرعة السائلة ذات التركيزات المنخفضة للفينول بواسطة سلالة البنسيليوم والجلوكوز بواسطة بعض أنواع الفيوزاريوم

والريزوكوتونا أظهرت أن نماذج عائلة Monod تم الحصول على أفضل تطابق مع النموذج المنطقي (Scow et al., 1990 a) .

المركبات الثابتة Persistent Compounds

المركبات التي تتهاوى ببطء في التربة وربما في تحت الأرض والرواسب المائية عادة وغالبا ما تظهر نظم مختلفة من الحركات . حتى الآن لم تستخدم نماذج رياضية مع هذه الحركات . بسبب أن نظام خفض تركيز المركب الكيميائي في البداية يظهر خفض سريع أكثر متبوعا بمرحلة سقوط قليل أو لا خفض في التربة فيما يكون على شكل عصا الهوكي مما يطلق عليه حركات ذات شكل عصا الهوكي Hockey stick shagged .

بسبب أن هذه الحركات تستخدم للحكم على سلوك المركبات التي تثبت في التربة لسنوات ودوام الدراسات القليلة المعملية تمتد للفترة المطلوبة فإن كثير من المعلومات تأتي من التقسيم الحقل على المدى الطويل . من الناحية التقليدية فإن المركبات التي درست كانت مبيدات وفي العادة كانت المبيدات الحشرية المبكرة من الابدروكربونات الكلورينية ولا يسهل تمثيلها ومن ثم تكون ثابتة . ولو أن العديد من هذه المبيدات الحشرية تم إيقافها في العديد من الدول لدرجة كبيرة بسبب ثباتها الشديد وقد أظهرت هذه الدراسات أن هذه المبيدات لا تقدم رؤية عن النظام غير المتوقع من الحركات ولكن المفاهيم قابلة للتطبيق عن سلوك الأقسام الأخرى من الكيمائيات .

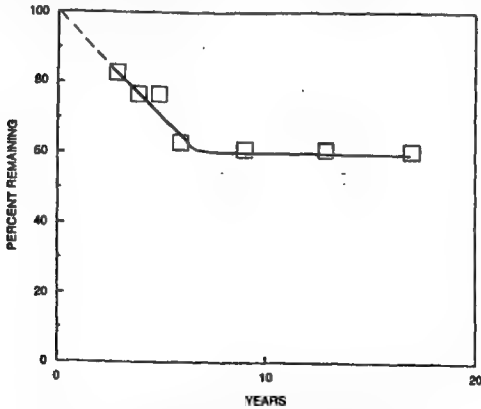
في عدد من أنشطة الاستكشاف الميداني على الدنت والألدرين والايوكسيد الخاص به (ديلدرين) والهبتاكلور والكلوردين واللدندين والكيبون تم الحصول على العديد من النقاط التي تقيد في تعريف الحركات . على خلاف فرضية أن الحركات من الرتبة الأولى وهو الافتراض لا يبنى على بيانات عن المركبات الثابتة ولكنه مناسب رياضيا فإن البيانات في جميع الحالات تقريبا أظهرت مرحلتان . في المرحلة الأولى فإن المركب ينهار ومن ثم ينخفض التركيز تباعا مع الوقت . الكائنات الدقيقة المسؤولة كانت توجد في التربة والظروف كانت مناسبة لتمثيلها حتى لو لم يكن التحول سريعا . في المرحلة الثانية فإن التركيز لا يسقط بشكل يمكن تقديره أو ينخفض بمعدل بطيء جدا . المرحلة قليلة أو عديمة النشاط على المركب لم تكن نتيجة للتغير في رطوبة التربة أو الحرارة أو المجموع الخضري لأن الحقول الزراعية عادة تكون مزروعة والدراسات امتدت لفترة طويلة بما فيه الكفاية لتقليل تأثير التغيرات الموسمية والجفاف العرضي وفترات عدم الزراعة أي البور (Alexander , 1997) .

خلافاً للأنواع الأخرى من الحركات فإن حركات شكل عصا الهوكي تعتمد على التغير الذي يعتمد على الوقت في التيسر الحيوي . الكيميائية تتحول داخلياً ببطء ومن ثم تكون على استعداد للتحويلات الطبيعية والكيميائية التي تؤدي إلى التغيرات في التيسر للكائنات الدقيقة . العمليات التي تؤدي إلى خفض التيسر الحيوي والتي تعرف بالعمرية Aging أو العزل Sequestration توقفت قبلاً .

أ - الوقت اللازم للوصول إلى نهاية المرحلة يختلف بشكل كبير . هذا الوقت قد يكون قصير مثل سنة (أو أقل) أو طويل حتى عشر سنوات .

ب - النسبة المئوية المتبقية من المركب الذي أضيف في البداية تختلف كذلك بشكل واضح . قد تمتد هذه النسبة من ٥ وحتى ٦٠% .

ج - المرحلة الثانية قد تمثل انحدار سالب صغير أو قد يكون الانحدار غير مميز إحصائياً عن الصفر . في الوقت الحالي فإن التعميم لمركبات خاصة أو أنواع فردية من التربة بالنظر لطول الوقت للوصول إلى نهاية المرحلة واحد فإن النسبة المئوية للتركيز الأصلي التي تبعت أو انحدار المرحلة الثانية ليست ممكنة .



شكل (٤-٦) : نظام اختفاء الذئب من تربة الحقن
(تم إعادة التمثيل البياني من بيانات Nash and Woolson ، ١٩٦٧)

REFERENCES

- Alexander, M., Environ. Sci. Tehnol. 19, 106-111 (1985).
- Alexander, M., in Environmentally Acceptable Endpoints in Soil. (D.G. Linz and D.V. Nakles, eds.), pp. 43-136. American Academy of Environmental Engineers, Annapolis, MD, 1997.
- Anderson, D.J., Day, M.J., Russell, N.J., and White, G.F., Appl. Environ. Microbial. 56, 758-763 (1990).
- Arvin, E., Water Res. 25, 873-881 (1991).
- Badawy, M.I., and El-Dib, M.A., Bull. Environ. Contam. Toxicol. 33, 40-49 (1984).
- Brunner, W., and Foche, D.D., Appl. Environ. Microbial. 47, 167-172 (1984).
- Button, D.K., Schell, D.M., and Robertson, B.R., Appl. Environ. Microbial. 41, 936-941 (1981).
- Camerson, D.R., and Klute, A., Water Resour. Res. 13, 183-188 (1977).
- Chang, H.-L., and Alvarez-Cohen, L., Environ. Sci. terchnol. 29, 2357-2367 (1995).
- Criddle, C.S., Biotechnol. Bioeng. 41, 1048-1056 (1993).
- Davidson, J.M., and Chang, R.K., Soil Sci. Soc. Am. Proc. 36, 257-261 (1972).
- Drofler, U., Haala, R., Matthies, M., and Scheunert, I., Ecotoxicol. Environ. Saf. 34, 216-222 (1996).
- Ely, R.L., Hyman, M.R., Arp, D.J., Guenther, R.B., and Williamson, K.J., biotechnol. Bioeng. 46, 232-245 (1995).
- Furmidge, C.G.L., and Osgerby, J.M.J. Sci. food Agric. 18, 269-273 (1967).

- Gaudy, A.F., Jr., Komolrit, K., and Bhatla, M.N.J. *Water Pollut. Control Fed.* 35, 903-322 (1963).
- Gillie, O.J., *J. Gen. Microbiol.* 51, 179-184 (1968).
- Hamaker, J.W., in "Organic Pesticides in the Environment" (A.A. Rosen and H.F. Kraybill, eds.), pp. 122-131. American Chemical Society, Washington, DC, 1966.
- Hemmett, R.B., Jr., and Faust, S.D. *Residue Rev.* 29, 191-207 (1969).
- Hyzack, D.L., and Zimdahl, R.L., *Weed Sci.* 22, 75-79 (1974).
- Ishida, Y., Imai, I., Miyagaki, T., and Kadota, H., *Microb. Ecol.* 8, 23-32 (1982).
- Jones, S.H., and Alexander, M., *Appl. Environ. Microbiol.* 51, 891-897 (1986).
- Karickhoff, S.W., in "Contaminants and Sediments" (R.A. Baker, ed.), Vol. 2, pp. 193-205. Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor, MI, 1980.
- Klecka, G.M., and Maier, W.J., *Appl. Environ. Microbiol.* 49, 46-53 (1985).
- Kunc, F., and Rybarova, I., *Soil Biol. Biochem.* 15, 141-144 (1983).
- Larson, R.J., in "Biotransformation and Fate of Chemicals in the Aquatic Environment" (A.W. Maki, K.L. Dickson and J. Cairns, Jr., eds.), pp. 67-86. American Society for Microbiology, Washington, DC, 1980.
- Lonsane, B.K., Singh, H.D., Nigam, J.N., and Baruah, J.N., *Indian J. Exp. Biol.* 17, 1263-1264 (1979).
- Mandels, G.R., in "The Fungi" (G.C. Ainsworth and A.S. Sussman, eds.), Vol. 1, pp. 599-612. Academic Press, New York, 1965.
- McCvall, P.J., and Agin, G.L., *Environ. Toxicol. Chem.* 4, 37-44 (1985).
- Mihelcic, J.M., and Luthy, R.G., Pap., Int. Conf. Physichem. Soil. Detox. Hazard. Wastes, vol. 2, pp. 708-721. Technomic Publishing Co., Lancaster, PA, 1988.

- Nash, R.G., and Woolson, E.A., *Science* 157, 924-927 (1967).
- Neidhardt, F.C., Ingraham, J.L., and Schaechter, M., "Physiology of the Bacterial Cell" Sinauer Associates, Sunderland, MA, 1990.
- Odum, E.P., "Fundamentals of Ecology" Saunders, Philadelphia, 1971.
- Paris, D.F., and Rogers, J.E., *Appl. Environ. Microbial.* 51, 221-225 (1986).
- Parker, L.W., and Doxtader, K.G., *J. Environ. Qual.* 12, 553-558 (1983).
- Rijnaarts, H.H.M., Bachmann, A., Jumelet, J.C., and Zehnder, A.J.B., *Environ. Sci. technol.*, 24, 1349-1354 (1990).
- Rozich, A.F., Gaudy, A.F., Jr., and D'Adamo, P.C., *Water Res.* 19, 481-490 (1985).
- Russell, J.A., and Baldwin, R.L., *Appl. Environ. Microbial.* 37, 531-536 (1979).
- Schmidt, S.K., Simkins, S., and Alexander, M., *Appl. Environ. Microbial.* 50, 323-331 (1985).
- Scow, K.M., Simkins, S., and Alexander, M., *Appl. Environ. Microbial.* 51, 1028-1035 (1986).
- Suflita, J.M., Robinson, J.A., and Tiedje, J.M. *Appl. Environ. Microbial.* 45, 1466-1463 (1983).
- Torsrensson, N.T.L., and Aamisepp, A., *Weal Res.* 17, 209-212 (1979).
- Vashon, R.D., and Schwab, B.S., *Environ. Sci. technol.* 16, 433-436 (1982).
- Volkerling, F., Breure, A.M., Sterkenburg, A., and van Endel, J.G., *Appl. Microbial. Biotechnol.* 36, 548-552 (1992).
- Walker, A., and Brown, P.A., *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 30, 365-372 (1983).
- Wren, B.A., and Rittmann, B.E., *Biodegradation* 7, 49-64 (1996).
- Yordy, J.R., and Alexander, M., *Appl. Environ. Microbial.* 39, 559-565 (1980).
- Yoshida, F., and Yamane, T., *Biotechnol. Bioeng.* 13, 691-695 (1971).
- Zimdahl, R.L., and Gwynn, S.M., *Weed Sci.* 25, 247-251 (1977).

ثانياً : الحدود الحرجة لمغذيات الكائنات الدقيقة Threshold

الملوئيات العضوية في العديد من المياه السطحية والأرضية والرواسب توجد في تركيزات منخفضة . حتى عند هذه المستويات القليلة جداً فإنها قد تمثل اهتمام . من بين الأسباب التي تجعل منها ذات أهمية عملية ما يلي :

أ - تحليل الخطر أدى إلى الاقتراح بأن العديد من السموم القليلة التأثير سوف تمثل خطورة وتحدث ضرر على جزء صغير من مجموع الإنسان التي تستهلك المياه والأغذية المحتوية عليها . السموم المزمنة تشمل تنوع من المسرطنات والمطفرات ومسببات التشوه الخلقي .

ب - بعض من الكيميكالات عند هذه التركيزات المنخفضة (ميكروجرامات لكل لتر) تكون مامة بشكل حاد للكائنات المائية .

ج - البعض يتعرض للتركيز الحيوي داخل أنسجة الكائنات في السلاسل الغذائية الطبيعية وفي النهاية تصل لمستويات ضارة على الأنواع في المستويات الغذائية العالية في السلاسل الغذائية هذه .

د - الوكالات التشريعية في الوكالات الحكومية أو القومية وضعت مستويات للعديد من الكيميكالات التي يعتقد أنها أمانة خاصة على الصحة العامة والتركيزات التي تحدد دلائل التشريع أو المستويات القياسية في الغالب تكون منخفضة . المستويات في مياه الشرب في الغالب تبني على أساس تحليل الخطر .

النواحي المتعلقة بالصحة العامة والنواحي الأيكولوجية مع التركيزات المنخفضة من المركب الكيميائي لاهت الاهتمام في عمليات الاثنيال الحيوي التي تؤثر على التركيزات الواطية جداً من الكيميكالات العضوية في الماضي لم يعطى رجالات الميكروبيولوجي أى اهتمام لهذه المشكلة لأنها كانت من الأسهل تنمية وإتمام الكائنات عند تركيزات عالية من الوسيط والتي تنتج أعداد كبيرة من الخلايا . لقد تزايد الاهتمام بهذه الظاهرة أحد هذه الظواهر يتمثل في وجود حد حرج أو بشكل خاص تركيز المصدر الغذائي الذي تحته لا تنمو الكائنات الدقيقة .

لصيانة النمو فإن كل كائن يجب أن ينفق أو يستهلك طاقة . في الحيوانات والإنسان فإن الطاقة التي تستخدم تنعكس في التمثيل الأساسي . في الكائنات الدقيقة فإن كمية الطاقة التي تسمح للكائن بالبقاء حياً يطلق عليها طاقة الصيانة Maintenance energy . بالنسبة للكائنات عضوية التغذية Heterotrophs فإن هذه الطاقة تشق من أكسدة

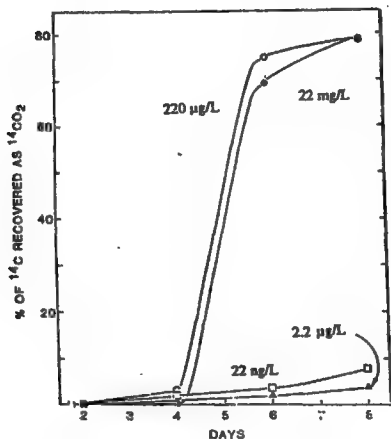
المركبات العضوية . عندما يكون تركيز مصدر الكربون للنمو عالياً فإن انتشار الوسيط من المحلول إلى سطح الخلية والنقل المتتابع لتحقيق الحاجة لطاقة الصيانة وللعمليات التي تؤدي إلى زيادة حجم الخلية والنمو والتضاعف . لا يحدث نفس الشيء مع المستويات المنخفضة من الوسيط . عند الأخذ في الاعتبار انتشار الجزء فقط من السائل إلى سطح الخلية (مع تجاهل النقل عبر الغشاء والذي لا يمكن أن يزيد عن المعدل الذي تستطيع الجزئيات الوصول إلى سطح الكائن) . حيث يقل تركيز الوسيط المنخفضة حتى مستوى منخفض يستمر كما أن طاقة الصيانة تمثل نسبة مئوية عالية من كربون الوسيط التي تصل للكائن بواسطة الانتشار ولو أن نسبة مئوية أصغر تستخدم للنمو والتضاعف . مع بعض القسيم الواسية فإن كل الطاقة في صورة الكربون التي تصل (وتدخل) الخلية تستخدم ببساطة للحفاظ على الخلية حية ولا يستخدم شيء منها للنمو . مع هذا التركيز فإنه ولو أن الوسيط يحدث له تمثيل فإن الخلايا لا تنمو وحجم المجموع والكتلة الحيوية لا تزيد . هذا التركيز يمثل الحد الحرج .

بالإضافة إلى ذلك إذا كان حجم المجموع في البداية صغير جداً بحيث يكون الانهيار الحيوي لا شأن له وغير ممكن الكثف عنه أو كلاهما ومن ثم فإن غياب التضاعف سوف ينعكس في غياب الانهيار الحيوي الكبير أو المحسوس وحتى لو كانت الكائنات الحية تمثل جزءاً من حزمة أو مجمع الوسيط لصيانة نفسها . الحد الحرج هو التركيز الأقل (الذي يصون النمو ويمثل المستوى الذي تحته فإن النوع الذي يحتاج للتضاعف حتى بسبب تغيير محسوس) تحقق هدم قليل أو لا هدم للمركب الكيميائي .

إمكانية وجود الحد الحرج أثيرت بدلية بسبب وجود مستويات ثابتة نسبياً من الكربون العضوي الذائب في المحيطات . هذا الكربون وفرضياً بسبب تركيزه المنخفض لم يكن ميسراً لتعقيد التضاعف الميكروبي وكذلك معدنة الكربون (Jann asch , 1987) مستوى الكربون العضوي المذاب هذا كان حوالي ١ مللجم / لتر في مياه البحار وكان أقل من ٥ مللجم / لتر في المياه العذبة مع محدوديات التغذية . Oligotrophic بالإضافة إلى ذلك إذا حدث تدهور كبير لهذه المادة العضوية فإن التركيز يقل كلما زادت المسافة من سطح الماء حيث المادة العضوية تتكون وتتغذى عن طريق عملية البناء الضوئي بواسطة البلاكتون النباتية . بسبب عدم وجود دليل على الخفض الملحوظ مع العمق فقد افترض أن المعدنة يجب أن تكون بطيئة . هذا ولو أن هذا الخط من الأدلة لتعضيد وجود حد حرج للنمو يكون ضعيفاً بسبب :

أ - الكثير من المادة العضوية عندما تتركز تكون مقاومة داخلياً للانهيار الميكروبي (Barber, 1968).

ب- تركيز بعض المكونات المائية قد يمثل حالة ثابتة بطيئة وذلك بأن الاثران بين السكون المستمر والمعدنة المستمرة . كمثل تركيز الأحماض الأمينية الفردية عند موقع على المحيط الباسفيكي يتراوح من أقل من ٠.٠٥ وحتى ٣ ميكروجرام / لتر وهذه الأحماض الأمينية تتحطم باستمرار ومن ثم يجب أن تتكون بشكل ثابت لصيانة الكميات التي توجد (Willians et al., 1976) .



الشكل (٧-٤) : معدنة مبيد ٤,٢ - د الذي أضيف لمياه النهر عند تركيزات عديدة (ملحوظة من Boething and Alexander, 1979 a) .

لقد نحصل على كثير من الأدلة الموثوق فيه من دراسات الانهيار الحيوي للمركبات المخلقة في المياه والأراضي بسبب أن هذه المركبات لا تتكون حيويًا فلن وجودها عند مستويات ثابتة مقولة أو ثباتها عند مستويات منخفضة توضح أن البعض قد يتوقع عدم حدوث الانهيار الحيوي . لقد أوضحنا هذه الدراسات عدم حدوث انهيار حيوي في فترة الاختبار فيما تحت بعض التركيزات أو أن المعدل أقل مما هو متوقع من المعدلات التي

لوحظت مع المستويات العالية (إذا افترض أن المعدل يتناسب مع التركيز) (شكل ٤-٧) . ففى الشكل (٤-٧) توجد بيانات تقليدية عن المياه العذبة والأراضى . من المؤكد أن الحد الحرج فى بعض الأحيان يكون منخفض جداً وفى بعض الأحيان يكون مرتفعاً لحد كبير . هذا ولو أن البيانات أدت إلى الاقتراح بأن الحد الحرج فى الغالب يكون حوالى ٠,١ وحتى ٥ ميكروجرام لكل لتر ماء أو لكل كيلوجرام تربة . فى الحالات التى يكون فيها الماء محتوى على المركب الكيميائى ويمر خلال وسط صلب (كريات زجاج أو تربة) والتى توجد فيها الكائنات الدقيقة فإن تركيز الحد الحرج الظاهرى قد يكون شاذ بسبب أن المركب الكيميائى قد يهرب فى السائل الناتج من قاع عمود الجسيمات قبل أن تتحطم كل كميات المركب الكيميائى ببطء حتى هذه المستويات اللواطية .

قد يوجد حد حرج للانهيار الحوى للغازات . لذلك فإن تركيز الحد الحرج للميثان وانهاره فى التربة سجل بما يقارب ٠,٠٣ جزء فى المليون (Bender and Canrad , 1993) .

القيم التجريبية المسجلة فى الجدول (٤-٤) ليست مثيرة للاستغراب من رؤية بيانات الاستكشاف المتحصل عليها من تحليل العينات التى أخذت من النظم البيئية الطبيعية. كمثال فإله فى المياه الطبيعية فى كندا والتى استقبلت NTA كان متوسط مستوى هذه المادة المخيلية ٥ ميكروجرام / لتر (اللجنة الدولية المشتركة ، ١٩٧٨) . بعض مركبات نونيل فينوكسى كاربوكسيليك أسيد تثبت فى مياه الأنهار عند تركيزات من ٢ وحتى ١١٦ ميكروجرام / لتر كما فى (Ahel et al., 1987) . على نفس المنوال فإن أنواع عديدة من الكيمائيات المخلفة توجد فى المياه السطحية على تركيزات منخفضة والماء الأرضى يتلوث عرضياً بمبيد ٤,٢ - د وكذلك ٤,٢ - دايكلوروفينول ومازال يظهر وجودها بمستويات قليلة بعد سنوات عديدة بعد تحررها (Faust and Aly , 1984) .

جدول (٤-٤) : تركيزات الكيمائيات التي لا يحدث عندها انهيار حيوي أو يحدث ببطء عما هو متوقع

Chemical	Environmental source	Concentration (Ug per liter of water or kg of soil)	Reference
2,4 - D	Stream	2.2	Boethling and Alexander (1979a)
Sevin	Stream	3.0	Boethling and Alexander (1979a)
Aniline	Lake	0.1	Hoover et al. (1986)
4- Nitrophenol	Lake	1.0	Hoover et al. (1986)
2,4 -Dichlorophenol	Lake	2.0	Hoover et al. (1986)
Styrene	Lake	2.5	Fu and Alexander (1992)
Phenol	Lake	0.0015	Rubin and Alexander (1983)
Carbofuran	Soil	10.100 ^a	Chapman et al. (1986)
2,4,5 -T	Soil	100	Mc Call et al. (1981)
1,2 - 1,3 - and 1,4 Dichlorobenzenes	Biofilm on glass	0.2 - 7.1 ^b	Bouwer and McCarty (1982)

^a Concentration that did not result in a population increase to rapidly destroy a second addition of carbofuran .

^b Concentration in effluent from a column containing glass beads supporting microorganisms degrading the chemicals .

لقد لوحظت مشاهدات مماثلة عندما تم تمرير المياه العادم خلال التربة كوسائل لتحطيم الكيمائيات الضارة بواسطة الفعل الميكروبي . في الدراسات التجريبية فإن تركيزات العديد من المركبات تقع تحت مرتبة المستويات التي لا يمكن الكشف عنها كما في المحاليل التي تحتويها والتي تمر خلال أعمدة للتربة ولكن مازالت نسبة مئوية محسوسة لمركبات ٢,١ ، ٣,١٢ ، ٤,١ - دايكلوبنزينات ولداي أيزوبيوتيل فثالات موجودة في الماء المنساب وأن الجزيء الناتج من الانهيار الحيوي مثل داي (٢ - نيل هكسيل) فثالات بمعدل ٧٠ نانوجرام / لتر لم تختفى كلية نتيجة المرور خلال الأرض

(Bouwer et al. , 1981) . البنزوفينون والداي ثيل والداي بيوفيل فثالات وجد أنها لا تخفسي عندما تمر بتركيزات منخفضة خلال أعمدة التربة لمحاكاة الترشيح السريع للمياه الملوثة خلال التربة والماء التي تتحرك خارج ويبعدا عن مواقع الترشيح الأرضية في الحقل حيث وجدت تحتوي على ٠.٠٢ ميكروجرام كولوين ، ٠.٠٥ إلى ١.١٤ ميكروجرام زيلين ، ٠.٠٧ وحتى ٠.٥٠ ميكروجرام نفتالين ، ٠.٠٥ وحتى ٣.١ ميكروجرام بنزوفينون ، ٠.٠١ وحتى ٢.٤ ميكروجرام من استرات الفثالات لكل لتر (Hutchins et al. m 1983 . كل من هذه الكيمائيات تحدث له معدنة عند التركيزات العالية . على نفس المنوال فإن مرور محلول ٢.١ - دايكلوروبنزين خلال عمود الرمل يخفض التركيز من ٢٥ ميكروجرام / لتر إلى ٠.١ ميكروجرام / لتر . في تيار الماء الملوث المشتق من السدق الثاني للمياه من المجارى التي تعرضت للترشيح السريع وجد عدد من المركبات التي استمرت ثابتة على تركيز واسطى في رواسب المياه لأكثر من ٣٠ سنة فإن متوسط التركيزات في الماء الأرضي كانت ٢٠ - ٧٠ ناتوجرام لمركبات ٣.٢ - دايثيل ٢- بيوتانول ، ٢- ميثيل ٢- هكسانول ، ثيل بنزين ، مشابهات بروبيل بنزين (Barder et al. , 1988) وهى المركبات التي يحتمل أن يكون حدث لها تمثيل عند التركيزات العالية .

الحدود الحرجة قد تتأكد ولو أنها لم تكن متوقعة في البداية إذا كان المركب محل الاهتمام موجود في الزيت أو المذيب أو المذيب العضوى أو غيرها من السوائل غير المائية . إذا كان توزيع المركب بين الوسط غير المائى والماء في البداية ومن ثم يكون التركيز في الماء منخفض جداً ومعظمه يكون في الوسط غير المائى وأن المستوى في الماء والذي تعمل فيه الكائنات الدقيقة قد يكون أقل من الحد الأدنى للانهيار الحيوى (Efroymsen and Alexander , 1995) .

في بعض الحالات التي يتم فيها تحفيز المستعمرات الميكروبية على كريات الزجاج للحصول على أفلام حيوية Biofilms فإن التركيز الأدنى الذي تحته لا يحدث نمو للبيوفيلم يكون عالى بشكل محسوس وكمثال ١٠٠ إلى ١٠٠٠ ميكروجرام / لتر .

تحديد وجود تركيز حرج لنمو البكتريا في المزرعة النقية يتعقد بواسطة مقدرة العديد من الأنواع على النمو في الوسط الذي لم يضاف إليه مصدر كربون . الأملاح السائلة أو غير العضوية تستخدم لتجهيز البيئة والهواء في الوسط الغازى فوق البيئة السائلة في الزجاج أو أن كليهما يحتوي تقليدياً على كفاية من المادة العضوية لتعاضد هذه الأنواع والتي قد تصل كثافتها إلى ١٠^١ وحتى ١٠^{١٠} خلية لكل مليلتر في هذه البيئة التي

يجزم أنها خالية من الكربون . في حالة ما إذا كان المجموع من الخلايا 10^{10} لكل مليلتر يستهلك 100 نانوجرام من الوسيط لكل مليلتر (أو 100 ميكروجرام لكل لتر) والحد الحرج عادة يكون أقل من 100 ميكروجرام / لتر يكون من الصعوبة مع هذه الأنواع لتوضيح أنها لا تستطيع النمو في محاليل يضاف إليها قليل من الكربون لذلك فإن النمو يحدث حصرياً على حساب الوسائط الملوثة غير الموصفة وليس على المركب محل الاختبار . هذه الصعوبة التجريبية ما هي إلا نتيجة للظروف الصناعية في المزارع النقية لأن معظم الأنواع في الطبيعة التي تقوم بهدم الجزيئات العضوية المخلقة لا تكون منافسة فعالة مع جيرانها من الأنواع على الكيميكات التي تحدث طبيعياً . ولو أن العقبة أو الصعوبة التنفيذية في المزرعة النقية يمكن التغلب عليها باستخدام الأنواع التي تنمو قليلاً أو لا تنمو على الإطلاق في وجود الكربون الملوث.

البحوث على المزارع النقية للبكتريا أظهرت بوضوح وجود تركيز حرج لمصدر الكربون الذي تحته لا يحدث تضاعف على الإطلاق . هذه القيمة تساوي 18 ميكروجرام / لتر مع بكتريا ليشير شيكولاى وأنواع بسيدومونس التي تنمو على الجلوكوز (Shehata and Marr , 1971) و 180 ميكروجرام / لتر لبكتريا ايروموناس هينروفيلا التي تنمو على النشا (Van der koo et al., 1980) و 210 ميكروجرام لكل لتر مع بكتريا كورينيفورم التي تستخدم الجلوكوز ، وحوالي 300 ميكروجرام / لتر لسلالة بسيدومونس النامية على حساب $4,2$ - ديكلوروفينول وحوالي 5 ميكروجرام / لتر مع سالمونيللا تيفيموريوم التي تزود بالجلوكوز وكذلك 2 ميكروجرام / لتر للبكتريا التي تمعدن الكوبوليين . المخلوط الذي يحتوى على البكتريا اللا هوائية التي تهدم البنزوات والبكتريا التي تمثل H_2 وتحول البنزوات ولكنها غير قادرة على تمثيل المركب تحت مستوى $26 - 790$ ميكروجرام / لتر (Hopkins et al., 1995) . هذه المعلومة وكذلك الدراسات الفردية على أنواع من البكتريا البحرية التي لها حد حرج بتركيز $0,15$ وحتى أكبر من 100 مللجم / لتر (Jannasch , 1967) وقد اتضح أن التركيزات الحرجة تحتملها لا تستطيع أنواع البكتريا الفردية للتضاعف بتباين بشكل كبير . بعض الأنواع لها حدود حرجية عالية مما يثير الدهشة بينما الأنواع الأخرى تكون قادرة على النمو مع تركيز منخفض حتى 2 ميكروجرام / لتر وليس أقل من ذلك . هذه القيم ذات تأثير خاص على الانهيار الحيوى إذا كان المجموع صغير من البداية ومن ثم يكون التضاعف ضرورى للهدم المحسوس الوسيط . في الحقيقة لوحظ أن المجموع المتوطن من البكتريا التي تقوم بتمثيل $4,2$ - دايكلوروفينول في التربة لا تصان ولا تتضاعف إذا

كان التركيز ٠,١ مللجم / كجم ولو أن البكتريا تتضاعف عند تركيزات عالية (Schmidt and Gier, 1989).

لقد تم تطوير نموذج على خلفية نظرية لتقدير التركيز الحرج للمركب العضوى المطلوب لتعصيد تضاعف البكتريا . تحت القيمة المحسوبة لا يزيد حجم المجموع . لقد وضع النموذج على أسس :

أ - المعدل الأقصى الذى عنده يستطيع الكائن لكتساب طاقة عند تركيز خاص من الوسيط .

ب- المعدل الذى عنده تستخدم الطاقة لصيانة حيويته

لقد أمكن التنبؤ بأن الحد الحرج يوجد عندما يحتاج الكائن لمدد من الكربون لإعطاء الطاقة اللازمة للصيانة والتي تكون مساوية لمعدل انتشار المركب الكيميائى لسطح الخلية. تحت هذا التركيز يكون قليل جدا من الطاقة متاح للخلية بما يسمح بصيانتها ومن ثم تموت . المعادلة الخاصة بهذه العلاقة هي :

$$T = \frac{1/Y_{max} (R_d^2 - R_b^2)/2}{D_{AB} C_b/p - (m/ln2) (R_d^2 - R_b^2)/2}$$

حيث T وقت التضاعف الأقصى للخلايا ، Y_{max} معامل الإنتاج ، R_d و R_b أقطار الخلية عند ظهورها الأول وعند وقت انقسام الخلية على التوالي ، D_{AB} انتشار المركب الكيميائى ، C_b تركيز المركب الكيميائى ، P كثافة الوزن الجاف للخلية (الوزن الجاف مقسوما على حجم الخلية) ، m تساوى معامل الصيانة . ثوبت الانتشار لمعظم الملوثات العضوية حوالى 10^{-5} سم² / ثانية . القيم الشائعة التى وجدت مع البكتريا هي ٠,٥٥ ، حجم وزن جاف / جرام وسيط ومع Y_{max} ، ٠,٢١ جرام وزن جاف / سم³ مع p ، ١٥ مللجم وسيط / جم وزن جاف / h ساعة للعامل m . باستخدام هذه القيم الشائعة وفرضية أن قطر الخلية عندما تظهر لأول مرة بعد انقسام الخلية تساوى ٠,٥٠ ميكرومتر (R_b) ولن القطر قبل الانقسام الثانى للخلية يساوى ٠,٦٣ ميكرومتر (R_d) فإن فترات التضاعف الأقصى للخلايا مع تركيزات ١٠ ، ١,٥ ، ٠,٥ ميكروجرام وسيط لكل لتر هي ١,٧١ ، ٢١,٠ ، - ٥٧,٠ وساعات لا نهائية على التوالي ومن ثم فإن الحد الحرج لهذه الخلايا هو ٠,٢ ميكروجرام / لتر (Schmidt et al ., 1985) . من الواضح أن الحد

الخرج الفعلي يجب أن يكون أعلى من ذلك الذي تم اقتراحه بواسطة النموذج لأن الخلية تحتاج طاقة للنمو وليس كل جزء يصل لمسطح الخلية يمر خلال الغشاء وليس كل جزء ينفذ يستخدم . لذلك فإن النموذج يقدم ويعطي قيمة دنيا . بالإضافة إلى أنه بسبب أن متطلبات واحتياجات طاقة الصيانة تختلف بشكل واضح فيما بين الأنواع وكذلك تكون الحدود الحرجة متباينة كثيراً . لقد استخدمت فرضيات متشابهة لحساب التركيز الحرج والذي تحته لا تصان بكتريا البيوفيلم .

يقل الحد الحرج إذا كانت البكتريا التي تقوم بالتحول عندها بعض مصادر الكربون البديلة لها . في المزرعة المستمرة لبكتريا البحار كمثل فإن التركيز الحرج لاستخدام الجلوكوز وجد يساوي ٠,٤٨ مللجم / لتر إذا كان السكر هو المصدر الوحيد للكربون ولكنه ينخفض إلى ٨ ميكروجرام / لتر في وجود الأرجينين ونقل أكثر في وجود خليط من الأحماض الأمينية (Law and Button , 1977) . لقد تحصل على نتائج مشابهة مع سلالة بيسينوموناس التي تمثل ٣- كلوروبنزوات حيث وجد أن الحد الحرج كان منخفضاً في حالة وجود الأسيتات (Tros et al., 1976) . على نفس المنوال فإن المعدل المنخفض للمعدنة عما هو متوقع كان ٠,٣٩ - وحتى ١,٥ نانوجرام من الفينول لكل لتر بواسطة مخلوط من بكتريا مياه البحيرات وتزيد إلى المعدل المتوقع إذا أضيف تركيزات عالية كثيراً من الأرجينين . في بعض الأحيان مع انهيار البنزوات بواسطة مزرعة بها نوعين من البكتريا اللا هوائية فإن الحد الحرج يزداد مع الأسيتات . هذا يعني أن الحد الحرج يزداد في وجود وسيط آخر . لقد تحصل على تأثير مشابه مع تمثيل الميثان بواسطة مزرعة مختلطة في حالة وجود داي لو ترأي - كلورواثيلين . لقد لوحظت ملاحظات قليلة جداً مع تحديد التي يحدث فيها تغير الحد الحرج بواسطة مصادر كربون ثانية وتأثير الوسائط العضوية البديلة كان يعبر عنه فقط عندما يكون المجموع الخاص الذي يقوم بالانهيار الحيوي قادراً على التنافس بشكل فعال على المغذى الثاني في المجتمعات التي تحتوي على أنواع أخرى .

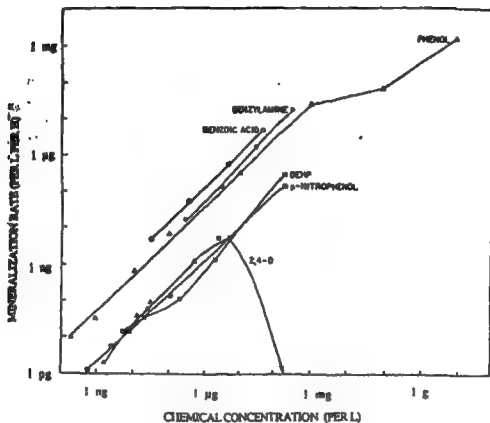
الحد الحرج قد يوجد كذلك لأقلمة المجتمعات الميكروبية . لذلك فإن المجتمعات الميكروبية للمياه العذبة أصبحت متألقة للمعدنة لمركب ٤- نيتروفينول عند مستويات أعلى وليس أقل من ١٠ ميكروجرام / لتر لأن هذه الأقلمة يحتمل أن تكون دليل على الوقت اللازم كي تصبح الخلايا كافية كي تسبب فقد محسوس في المركب الكيميائي حيث أن الحد الحرج قد يعكس خصائص النمو لكل الميكروب في حد ذاته . هذا ولو أن تخفيض نشاط التمثيل في الخلايا البكتيرية قد يكون له حد خرج حتى في غياب النمو كما تأكد من

تحفيز انهيار مركب ٤,٣ - كلوروبنزوات بواسطة كينوباكتر بتركيزات أعلى من ١٦٠ ميكروجرام / لتر وليست أقل (Reber, 1982).

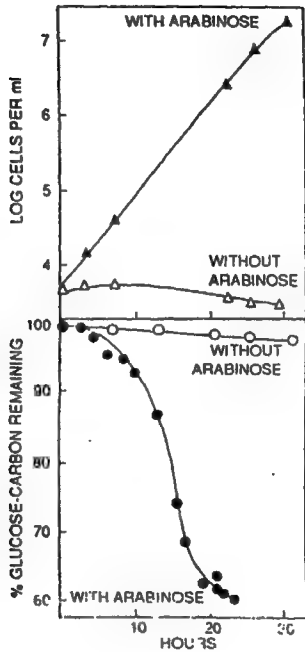
ظاهرة الحد الحرج قد تكون مقيدة لمصادر الكربون ولا يحدث النمو عند تركيزات المغذيات الأخرى تحت قيمة الحد الحرج وكمثال للفوسفور (Button, 1985). عند هذا الوقت فإن حدوث الحدود الحرجة للمغذيات الأخرى ودورها الكبير للانهيار الحيوى يكون نادرا.

حقيقة أن الانهيار الحيوى لبعض المركبات فى المزرعة النقية وفى الطبيعة لا تحدث تحسنت تركيز معين لا تعنى أن الحدود الحرجة توجد دائما أو على الأقل عند تركيزات يمكن قياسها بالطرق المتاحة. على العكس فإن العديد من الكيمائيات العضوية تحدث لها معدنة فسي البيئات الطبيعية (أو فى العينات التى تجمعها من هذه البيئات وتختبر فى المعمل) عند مستويات تحتها تفشل الوسائط العضوية فى تعضيد النمو. فى المياه الجارية كمثال تحدث معدنة للجلكوز مع ١,٨ نانوجرام / لتر والدايمثيل أمين والداى ايثانول أمين مع تركيز أقل من ١٠ نانوجرام / لتر وتحدث معدنة خطية لكحول ايزوكسيلات فى المياه مع ٣٣ نانوجرام / لتر. فى مياه البحيرة تأكد حدوث معدنة للنزير أمين مع أقل من واحد نانوجرام / لتر والفينول عند ٠,١٠ نانوجرام / لتر والأثيلين عند ٥,٧ نانوجرام / لتر والمركب ٤,٢ - د عند ١,٥ نانوجرام / لتر ودأى (٢- أثيل هكسيل) فثالات عند ٢١ نانوجرام / لتر (الشكل ٤-٨).

العديد من البيئات تحتوى على مستويات عالية من الكربون فى زيادة عن تلك المطلوبة لتعضيد النمو أو المستويات التى تخلق بشكل ثابت بواسطة إخراجات الكائنات الأخرى (مثل البلاكتون للنباتية) أو بواسطة إضافات جديدة تحت هذه الظروف فإن الطاقة المطلوبة للصيانة ونمو المجموع الذى يهدم المركبات محل الاهتمام قد تجابه وتتحقق بواسطة استخدام الجزئيات العضوية الأخرى. كما سيناقش بعد فإن الكائنات الدقيقة قد تقوم بتمثيل اثنان أو أكثر من الوسائط العضوية فى نفس الوقت مما يشير إلى أن تركيزاتها لن تزيد كثيرا. المركب الذى يصون النمو ويوجد عند مستويات أعلى من الحد الحرج يطلق عليه "الوسيط الأولى" والمركب الذى يكون تحت الحد الحرج ولكنه مازال مستمر فى الهدم يطلق عليه "الوسيط الثانوى".



شكل (٨-٤) : معدلات الانهيار الحيوى فى مياه البحيرات للعديد من المركبات العضوية التى اضعفت عند مدى واسع من التركيزات، (Rubin et al., 1982) كما فى السالمونيللا التى له حد حرج للنمو على الجلوكوز أقل من ٥ ميكروجرام / لتر وتكون قادرة على هدم هذا السكر عند مستوى ٠.٥ ميكروجرام / لتر إذا كانت البكتريا تتضاعف على حساب الأرابينوز الذى كان يوجد فى البداية على مستوى ٠.٥ ملجم / لتر .



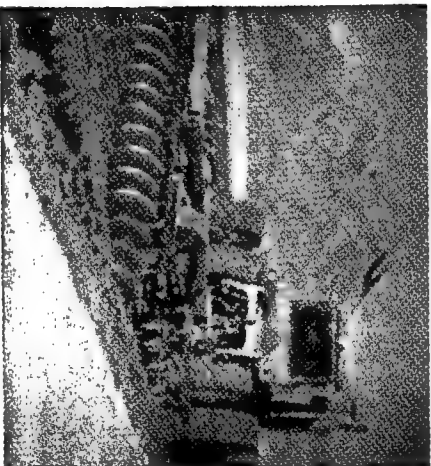
شكل (٤-٩) : عدد السالمونيلا ومعدنة الجلوكوز المظم إشعاعيا (٠,٥ ميكروجرام / لتر) في البيئة مع وبدون الأرابينوز على مستوى ٥ مللجم / لتر . لقد تم تقدير معدنة الجلوكوز فقط (Schmidt and Alexander, 1984) .

REFERENCES

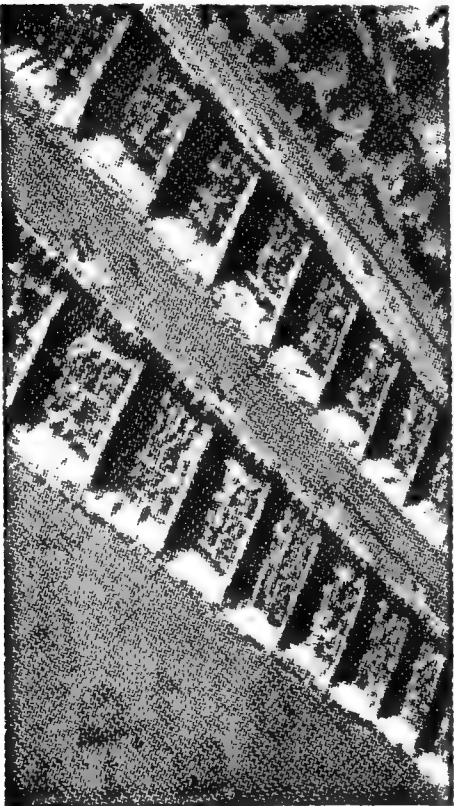
- Ahel, M., Contrad, T., and Giger, W, Environ. Sci. technol. 21, 697-703 (1987).
- Anderson, J.E., and McCarty, P.L., Environ. Sci. technol. 31, 2204-2210 (1997).
- Barber, L.B., II. Thurman, E.M., Schroeder, M.P., and Le Blanc, D.R., Environ. Sci. technol. 22, 205-211 (1988).
- Bender, M., and Conrad, R., Chemosphere 26, 687-696 (1993).
- Bosma, T.N.P., Middeldorp, P.J.M., Schraa, G., and Zehnder, A.J.B., Environ. Sci. technol. 31, 248-252 (1997).
- Button, D.K., Microbiol. Rev. 49, 270-297 (1985).
- Chapman, R.A., Harris, C.R., and Harris, C., J. Environ. Sci. health, Part B B21, 125-141 (1986).
- Efroymsen, R.A., and Alexander, M., Environ. Sci. Technol. 29, 515-521 (1995).
- Fause, S.D., and Aly, O.M., J. Am. Water Works Assoc. 56, 267-279 (1964).
- Fu, M.H., and Alexander, M., Environ. Sci. Technol., 26, 1540-1544 (1992).
- Goldstein, R.M., Mallory, L.M., and Alexander, M., Appl., Environ. Microbial. 50, 977-983 (1985).
- Hoover, D.G., Borgonovi, G.E., Jones, S.H., and Alexander, M., Appl. Environ. Microbiol. 51, 226-232 (1986).
- Hutchins, S.R., Tomson, M.B., and Ward, C.H., Environ. Toxicol. Chem.. 2, 195-216 (1983).
- International Joint Commission, 1978. Cited by J.M. Tiedje, in "Biotransformation and Fate of Chemicals in the Aquatic Environment" (A.W. Mnaki, K.L., Dickson, and J. Cairns, Jr., eds.) pp. 114-119. American Society for Microbiology Washington DC, 1980.
- Jannasch, H., W., Limnol. Oceanogr. 12, 264-271 (1967).

- Katayama, A., Fujimura, Y., and Kuwatsuka, S., J. Pestic. Sci. 18, 353-359 (1993).
- Larson, R.J., Vashon, R.D., and Games, L.M., and "Biodeterioration 5" (T.A. Oxley and S. Barry eds.), pp. 235-245. Wiley, Chichester, 1983.
- Law, A.T., and Button, D.K., J. Bacteriol. 129, 115-123 (1977).
- McCall, P.J., Vrona, S.A., and Kwelley, S.S., J. Agric. Food Chem. 29, 100-107 (1981).
- Namkung, E., Stratton, R.G., and Rittmann, B.E., J. Water Pollut. Control Fed. 55, 1366-1372 (1983).
- Reber, H.H. Eur. J. Appl. Microbiol. Biotechnol. 15, 138-140 (1982).
- Rubin, H/E., Subba-Rao, R.V., and Alexander, M., Appl. Environ. Microbial. 43, 1133-1138 (1982).
- Schmidt, S.K., Alexander, M., and Schuler, M.L., J. Theor. Biol. 114, 1-8 (1985).
- Shehata, T.E., and Jarr, A.G., J. Bacteriol. 107, 210-216 (1971).
- Tross, M.E., Bosma, T.N.P., Schraa, G., and Zehnder, A.J.B., Appl. Environ. Microbial. 62, 3655-3661 (1996).
- Ursine, C., Chemosphere 14, 1539-1550 (1985).
- van der Kooij, D., Visser, A., and Jijnen, W.A.M., Appl. Environ. Microbial. 39, 1198-1204 (1980).
- van der Meer, I.R., Roelofsen, W., Schraa, G., and Zehnder, A.J.B., FEMS Microbiol. Ecol. 45, 333-341 (1987).
- Williams, P.J. Le B., Berman, T., and Holm-Hansen. O., Mar. Biol. (Berlin) 35, 41-47 (1976).

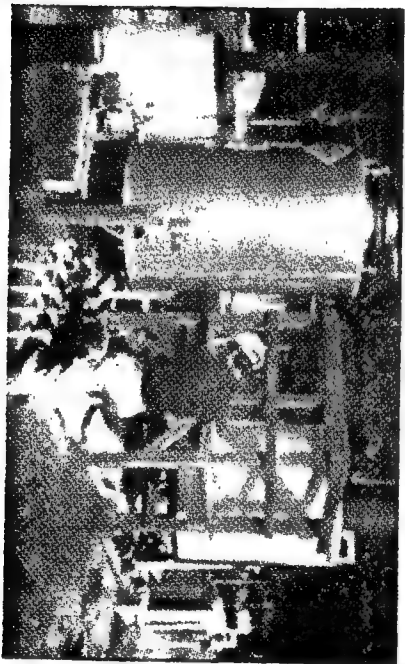
Land farming bioremediation: tilling for aeration



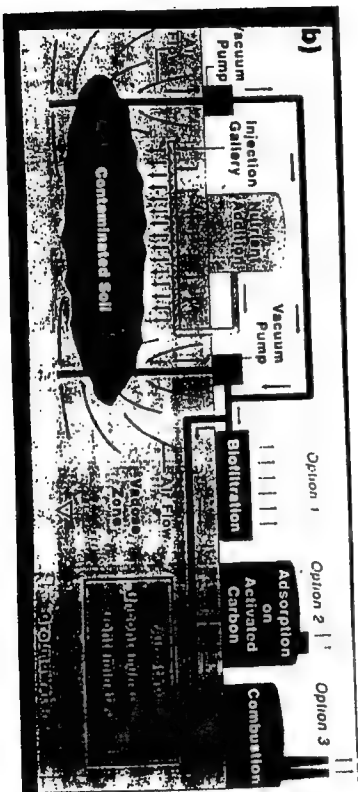
Large scale soil pile bioremediation



Pump and treat / biostimulation



Multi component treatment systems



الباب الخامس

الهندسة الحيوية للأراضي والمياه الجوفية

ودور التمثيل المرافق على الملوثات

أولاً : الهندسة الحيوية فى المعالجة بالميكروبات للتخلص من الملوثات

الاصطلاح " هندسة حيوية Bioengineering " يعنى اتحاد النظام الحيوى والنظام المهندس للمعالجة الخاصة بالتلوث الكيمايى غير المرغوب . فى معظم الحالات فإنه يشير إلى استخدام الطرق الهندسية لموائمة و / أو تعظيم العملية الحيوية الجارية فعلا . فى هذا المقام سوف ننش الهندسة الحيوية فى الداخل In situ وفى الخارج Ex situ للأراضى والمياه الجوفية . هذه البيئات يمكن أن تتلوث أو تنتج من التسرب أو السرسبة من تنكات التخزين ومن الصرف العرضى أو من الانفراد من الجرارات أو عربات قطار البضائع وفى الصرف الصناعى وفى التسييل من أماكن دفن النفايات فى الأراضى وكذلك من تتابع الأنشطة الزراعية . المعالجة فى الداخل In situ تعنى الأداء الحاص بالمعالجة فى نفس موقع التلوث . مميزات المعالجة بالهندسة الحيوية فى نفس المكان أنها لا تتطلب حفر المادة الملوثة وتحريكها إلى موقع آخر كما أنها تسمح باستمرار الأنشطة فوق الأرض كما أنها تقلل أو تحجم التعرض للملوثات . المعالجة خارج موقع التلوث Ex situ يعنى الاستفلاص و / أو حفر المادة الملوثة للمعالجة فوق الأرض فى نظام المعالجة الهندسية .

أهداف عملية المعالجة بالهندسة الحيوية تتشابه وتتشارك مع عمليات المعاملة الحيوية التقليدية . فى نظم المعاملة الحيوية التقليدية يتم هندسة وعاء المعالجة لتحقيق ظروف مثلى للكائنات الدقيقة كى تنمو . نتيجة لنموها فال الكائنات الدقيقة سوف تقوم بتمثيل المركب أو المركبات محل الاهتمام وفى العادة تسودى إلى إنتاج منتجات نهائية غير ضارة Innocuous . من أمثلة هذا المفهوم مصانع معاملة المياه العادم . لهذا العرص فإن الظروف فى وعاء المعاملة (خزان كبير) تكون مناسبة ومثالية (درجة حموضة مضبوطة ، مهواة جيدا ، معدات التحكم فى معدلات الانسياب بما يحقق وقت تلامس مناسب) لتحفيز وتشجيع الانهيار الحيوى للمواد العضوية فى المياه العادم . فى نظام المعالجة بالهندسة الحيوية فإنه بدلا من استخدام تلك مصنع لإعالة أو حدوث عملية العلاج

فإن بيئة التربة يمكن أن تهندس حيويًا لعمل وعاء المعالجة في مكانه وتحقق الظروف المثلى للنمو للكائنات الموجودة في الداخل . التطبيق الفعال لهذا النوع من المعاملة الحيوية يمكن أن يؤدي إلى هدم أو تكسير كامل للملوث أو الملوثات وتحويلها إلى منتجات نهائية غير ضارة في العديد من الحالات .

الاندخال الناجح لطرق وتقنيات المعالجة بالهندسة الحيوية يتضمن القدرات متعددة المجالات تتطلب مخبرات من خبراء في الميكروبيولوجي والكيمياء والجيولوجيا وعلم التربة والهندسة البيئية والهندسة الكيميائية (١٨) . لكي نستخدم الهندسة الحيوية بنجاح لمعالجة مشاكل التلوث البيئي فإن الخطوة الأولى تتمثل في الفهم الواعي لخصائص منبت الوسط الذي يجب معالجته وكذلك خصائص (الطبيعية والكيميائية والميكروبيولوجية) للملوث أو الملوثات .

خصائص المنبت أو مادة الوسط Matrix Characteristics

الهدف الشامل لعملية الهندسة الوراثية الحيوية يتمثل في توفير الظروف المثالية للبكتريا الداخلية بحيث تستطيع تمثيل الملوث أو الملوثات محل الاهتمام في معظم الطرق الفعالة الممكنة . فيما يلي وصف مختصر للتربة / البيئات الخاصة تحت السطح والمياه الجوفية والتي تؤخذ في الاعتبار لعمل التصميم المناسب لعملية المعالجة بالهندسة الحيوية.

الأرض / تحت السطح Soil / Subsurface

تتكون التربة من جسيمات تنتج من التجوية Weathering (التفكك والتحلل) للصخور وتحلل الخضرة (٢٧) . كجزء في تعريف التربة يجب تضمين الهواء والماء على امتداد المادة الصلبة . التربة Soil مصطلح يستخدم لوصف " المصادر الطبيعية التي تقع على سطح الأرض كمسلسلة متصلة من الأنواع المختلفة من الأراضي " . التصميم المناسب وإنشاء نظام المعالجة بالهندسة الحيوية يكون من الأهمية فهم الخصائص الطبيعية والكيميائية والحيوية للتربة محل الاهتمام .

خصائص التربة تختلف بشكل كبير من منطقة لأخرى كما أنها قد تختلف بشكل كبير داخل نفس المنطقة مكانياً وفي العمق . الخصائص التي تعرف نوع التربة هي قدرة التبادل الكاتيوني ونوع معدن الطين والتدرج والنفاذية وحد السيولة ومحتوى المادة العضوية وحجم الجسيمات ودرجة الحموضة والمسامية وقوام التربة . التعريف المختصر لكل من هذه المصطلحات مذكور في جدول (٥-١) . لوصف عدم تجانس التربة تم وضع وتطوير التجانس ونظم التقسيم . من أكثر التقسيمات الشائعة الاستخدام الاثنان وهما :

نظام تقسيم التربة الموحد (USCS) ونظام تقسيم التربة الأمريكى الشامل فى وزارة الزراعة الأمريكية (USDA) ، فهم عدم تجانس مادة الأرض يؤخذ فى الاعتبار لأنه عامل محدد فى المعالجة لأن هذه الخصائص تؤثر على حركة الملوث أو الملوثات وكذلك حركة الماء والهواء وهى ضرورية لتعميم الهندسة الحيوية الناجحة للتخلص من الملوثات والمواد الغريبة .

الماء الأرضى Ground water

كل المياه تقع تحت سطح الأرض يشار إليها بالمياه الأرضية . الماء الأرضى يوجد فى منطقتين مختلفتين كما فى الشكل (٥-١) . المنطقة غير المشبعة التى توجد تحت سطح الأرض مباشرة تصنوى على الماء والهواء . فى معظم المناطق توجد المنطقة المشبعة تحت المنطقة غير المشبعة . هذه المنطقة تتميز بكل ما هو مفتوح (فراغات المسام) ولتقى تملأ بالماء ، تبعا للحصر الجيولوجى الأمريكى لتضح أن الماء الذى يقع فى المنطقة المشبعة هو الماء الوحيد الذى يطلق عليه الماء الأرضى . تجديد أو إعادة الملاء للمنطقة المشبعة تحدث خلال ترشيح الماء من سطح الأرض خلال المنطقة غير المشبعة وهو ما يطلق عليه الهداب الشعرى Capillary fringe . الماء فى هذه المنطقة يمسك بواسطة الجذب السطحى . جدول الماء Water table هو المستوى الموجود فى المنطقة المشبعة الذى عندها يمسك الماء بواسطة الجذب السطحى . يمكن الرجوع للدراسات المرجعية ٢١ ، ٢٢ ، ٤١ .

النشاط الميكروبي فى التربة والماء الأرضى

الأراضى تحت السطح توفر مأوى مناسب لتضاعف الكائنات الدقيقة . هذا ولو أن التوزيع الرأسى للكائنات الدقيقة فى التربة يختلف بشكل كبير تبعا لنوع التربة . نوع التربة يقدر ما إذا كانت الملوثات تنهار حيويا عندما تمر من منطقة الغلاف .

جدول (٥-١) : قاموس عن المعايير المستخدمة في تقسيم الأراضي

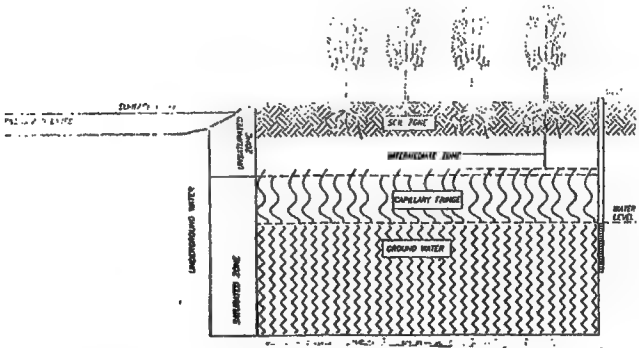
سعة التبادل الكاتيوني Cation exchange capacity	يحدث التبادل الكاتيوني عندما (الجسيمات المشحونة كهربياً) تكون أيونات في المحلول تحل محل الأيونات المرتبطة بالمواد الجيولوجية . الاصطلاح التبادل الكاتيوني يشير إلى التبادل بين الكاتيونات التي تتوازن مع شحنة السطح على سطح التربة والكاتيونات الذاتية في الماء .
نوع معدن الطين Clay type	معدن الطين عبارة عن مجموعة من معادن السليكات المعقدة وبلاضرورة الومنيوم . معظم معادن الطين تنتمي إلى الكاولين وسمكتيت (مونتوروليت) والاليت وتعتبر الميكاس والكلوثرات قريبة منها .
المسامية الفاعلة Effective porosity	هي نسبة وفي العادة يعبر عنها كنسبة منوية للحجم الكلي للفراغ Voids المتاح لنقل السائل إلى الحجم الكلي للوسط المسامي .
الترج Gradation	أسلوب وخطوات التقسيم الاعطاطي والتصنيفي للمدى الضرورى المستمر لأجسام الجسيمات (للتربة والرواسب أو الصخر) في سلسل للأقسام أو التدرجات لغرض قياسية المسميات للتحويل الإحصائي .
النفذية الحقيقية Intrinsic permeability	مقياس السهولة النسبية التي من خلالها ينقل وسط المسام السائل تحت تدرج مؤثر . النفذية الحقيقية هي خاصية الوسط لوحده الذي يعتمد على شكل وحجم الفتحات التي يتحرك السائل خلالها .
حدود السائل Liquid Limit	محتوى الماء الحاجز بين حالات النصف سائلة والبلاستيكية للتربة .
محتوى المادة العضوية Organic matter content	ينسج أو يرتبط بكمية (نسبة منوية) الكربون في المادة . المركبات العضوية فيها إيدروجين مرتبط مع الكربون .
حجم الجسيمات Particle size	الأبعاد العامة مثل متوسط القطر أو الحجم للجسيمات في الراسب أو الصخر أو الحبيبات ذات المعدن الخاص الذي يكون الراسب أو الصخر بناء على فرضية أن الجسيمات كروية أو أن المقاييس يمكن التعبير عنها كقطر للكريات المكافئة . من الشائع قياسها بواسطة الغريلة أو بواسطة صلب للزوج N أو تقدير مساحات الصور الميكروسكوبية .
درجة الحموضة pH	الوغازيتم السالب لنشاط أيون الإيدروجين في المحلول وهو مقياس للحموضة أو القاعدية .
المسامية Porosity	مقياس الفراغ البيني الذي يوجد في الصخر (أو التربة) معبرا عنه كنسبة منوية للفراغ إلى الحجم الكلي أو الشامل للصخر .
قوام التربة Soil texture	الحالة الطبيعية للتربة تبعاً للنسبة النسبية للرمال والصلت والطين .

* يمكن الرجوع للدراسات لجمعية ٧ ، ١٢ ، ٤١ .

هناك دراسات عديدة تناولت الانهيار الميكروبي للملوثات المختلفة في التربة (المراجع ٣٤ ، ٦١ ، ٦٢ ، ٦٤) . هناك دراسات تشير إلى أن الطبقة الصلبة تحت الماء تحتوي على مجاميع من الميكروبات (٦ ، ٢٢ ، ٢٦ ، ٢٩ ، ٣٠) . كذلك توجد دراسات عديدة عن الانهيار الميكروبي للملوثات الكيميائية في هذه البيئات (١ - ٣ ، ٢٤ ، ٣١ ، ٣٥ ، ٤٣ ، ٤٩ ، ٥١ ، ٦٠ ، ٦١ ، ٦٣) .

خصائص أو صفات الملوثة The properties of the contaminant

طبيعة الملوثة أو الملوثة توضح أو تملأ ما إذا كانت العمليات الحيوية يجب أن تؤخذ في الاعتبار للمعالجة الحيوية . لذا فإن الخطوة الأولى في تقييم التطبيقات الممكنة للهندسة الحيوية تتمثل في فهم خصائص الملوثة . المكان الأول لجمع المعلومات عن الملوثة هو " بيانات أمان المادة (MSDS) Safety data sheet . هذه وثيقة تجهز وتقدم بواسطة صانع المركب وهي تتضمن الصفات الطبيعية والكيميائية والتوكسينولوجية . يجب عمل حصر ، رجعي كذلك لتوضيح ما إذا كان الانهيار الحيوي لمركب ما أو للمركبات الخاصة قد تحقق أو يبين الصعوبات في هذا المقام . وكالة حماية البيئة الأمريكية EPA تملك بيانات عديدة يمكن الاستفادة منها في هذا المقام مثل ATTIC (المراجع ٦١) VI SI TT (المراجع ٦٣) .



شكل (١-٥) : رسم توضيحي يمثل الماء الأرضي Underground water

الهدف من هذا البحث الحصول على الكثير من المعلومات حول الملوثات بقدر الإمكان بما يمكن من التنبؤ بمسارات الهجرة المؤثرة وتقييم ما إذا كانت الظروف حول الموقع مناسبة أو يمكن جعلها مناسبة للفعل الميكروبي على الملوثات . هذا يتضمن فهم الخواص الطبيعية والكيميائية والميكروبيولوجية للملوث .

الصفات الطبيعية الكيميائية Physicochemical properties

تقدير الصفات الكيميائية للملوث ضرورية لتقييم المآل والنقل المؤثر وكذلك تحديد الفاعلية للانتهيار الحيوى . الصفات التالية تستخدم لتوصيف الملوث وتحديد مسارات الهجرة أو الحركة المؤثرة بمجرد أن يتحرر ويفرد ويصل إلى البيئة (١٧ ، ٣٩ ، ٤١ ، ٤٧) .

الكثافة Density : كثافة المادة هي نسبة كتلتها إلى حجمها . هذا المعيار هام في تقسيم ما إذا كانت السوائل والمواد الصلبة سوف تطفو أو تغرق في الماء أو ما إذا كان الغاز أخف أو أثقل من الهواء .

معامل الامصاص الأرضي Adsorption coefficient for soils : الدرجة التي إليها يوزع الملوث نفسه بين الأوساط أو المراحل الصلبة أو السائلة في التربة المشبعة أو غير المشبعة بالماء وهي نتيجة للعديد من الصفات الطبيعية والكيميائية لكلا الملوث والتربة . المعيار Koc يستخدم لتوضيح ميل الملوث للامتصاص . Koc هي نسبة كمية المركب الكيميائي المدمجة لكل وحدة وزن من الكربون العضوى فى التربة إلى تركيز الملوث في المحلول عند الاتزان . درجة الامتصاص لن تؤثر فقط على حركة الملوثات ولكنها قد تؤثر على التطاير والانتهيار الضوئى والتحلل المائى والانتهيار الحيوى .

الذوبان في الماء Solubility in water : هو مقياس للدرجة التي عندها يذوب المبيد فى الماء . الذوبان في الماء هو من وظيفة الحرارة . وجود الأملاح الذائبة أو المعادن في الماء قد يؤثر كذلك على الذوبانية . المادة العضوية التي تذوب طبيعياً تؤثر كذلك على ذوبانية الملوثات .

الذوبان في المذيبات المختلفة Solubility in various solvents : هذا مقياس للدرجة التي عندها يذوب فيها سائل في سائل آخر أو مذاب صلب في مذاب سائل والغازات في السوائل . هذه الذوبانية تعتمد كذلك على الحرارة . هذا المعيار هام ومن ثم يجب أن يؤخذ في الاعتبار عندما يوجد أكثر من ملوث واحد في نفس الموقع .

معامل التجزئ بين الأوكتانول والماء Octanol - water partition coefficients : هذا مقياس يوضح ميل الملوث أو الملوثات للتوزيع بين التربة والماء الأرضي . Kow هو معامل التوزيع بين الأوكتانول - الماء وهو يعرف بأنه نسبة تركيز الملوث أو الملوثات في وسط الأوكتانول إلى تركيزه في الوسط المائي في نظام ثنائي الوسط أوكتانول - ماء .

التطاير من التربة Volatilization from soil : هذه هي العملية التي بواسطتها يتطاير الملوث في صورة بخار من التربة إلى الغلاف الجوي . كي يستمر تواجد ودولم ثبات الملوث في الأرض يتوقف على تطاير الملوث . العوامل مثل خصائص التربة وصفات الملوث وظروف الموقع تؤثر على المعدل الذي يتطاير المركب من التربة .

التطاير من الماء : هذه هي العملية التي عن طريقها يتبخر الملوث في صورة بخار إلى الغلاف الجوي من الماء . ميل الملوث للتطاير من الوسط المائي إلى الغلاف الجوي أو في الأرض يمكن تقديره من قانون Henry's Law يشير أو ينص هذا القانون على أنه عندما يصبح المحلول مخفف جداً فإن الضغط البخاري للملوث يتناسب مع تركيزه أي أن الضغط البخاري للملوث يكون مساوياً لثابت قانون هنري مضروباً في تركيز الملوث في الماء .

قيم هذه المعايير يمكن الحصول عليها أو تقديرها من مصادر متعددة مثل Lyman (99) , et al., (41) و Mercer et al., (58) Verschuieren .

Microbiological properties الخصائص الميكروبيولوجية

عندما نقوم بتقييم أهمية ومقدرة استخدام العمليات الميكروبيولوجية في معالجة الأراضي الملوثة والمياه الجوفية يكون من المفيد وضع قائمة بمتطلبات النمو البكتيري الذي يعتبر أساس التقييم كما اقترح بواسطة (45) Porkin and Calabrin . إذا كانت مادة الموقع قابلة للهندسة الحيوية لمواكبة هذه المعايير فإن استخدام المعالجة الحيوية ستكون اختبار عملي للمعالجة . هذه القائمة تتضمن مصدر الكربون والطاقة ومستقبل الالكترن (طبيعة البيئة) والمغذيات والحموضة الملائمة والحرارة وغياب المواد السامة والملامسة المناسبة . فيما يلي عرض مختصر لهذه المعايير .

مصدر الكربون والطاقة : كي تصون الكائنات الدقيقة نفسها يجب تواجد مركبات عضوية قابلة للانهيار الحيوي كي تعمل كمصدر للكربون والطاقة . المادة الملوثة أو الملوثات قد تقوم بهذا العمل في بعض الحالات . ولو أن هذا يعتمد على تركيز الملوث

والميكانيكية التي يتحول بواسطتها من خلال الاستخدامات الأولية أو الثانوية أو من خلال التمثيل المرافق .

مستقبل الإلكترون : مستقبل الإلكترون هو المادة التي تقبل الإلكترونات خلال تفاعل الأكسدة - الاختزال (وهي العملية التي يتكسر بواسطتها الملوث إلى نواتج نهائية غير ضارة) . الأكسجين هو مستقبل الإلكترون في البيئات الهوائية . النترات هو مستقبل الإلكترون في البيئات ناقصة الأكسجين . الكبريتات وثاني أكسيد الكربون أو المواد العضوية المختزلة تعمل كمستقبلات للإلكترون في البيئات اللا هوائية .

المغذيات : المغذيات هي مواد تؤخذ للداخل بواسطة الكائنات الدقيقة من بيئاتها وتستخدم في تفاعلات التمثيل . المغذيات عبارة عن مواد مثل النتروجين (الذي يمكن أن يوجد في صورة أمونيوم ، نترت ، نترات ، أو نترجين عضوي ، والفوسفور (يوجد كارتوفوسفات) وكبريت (مطلوب كسلفات في البيئات الهوائية وسلفيد في البيئات اللا هوائية) . قد توجد مواقف قد لا توجد فيها العناصر الدقيقة (مثل البوتاسيوم ، الحديد ، موليبدنم ، زنك) بكميات كافية وقد تكون هناك حاجة لإضافتها .

درجة الحموضة الملائمة : مع معظم الأنشطة الميكروبيولوجية فإن درجة الحموضة pH يجب أن تحفظ في مدى ٦,٥ - ٨,٥ .

درجة الحرارة : درجة الحرارة من العوامل الهامة بسبب وجود مدى خاص تعمل فيه مسارات التمثيل الميكروبيولوجي والإنزيمات بكفاءة . بالنسبة لنظم المعالجة بالهندسة الحيوية فإن درجة الحرارة تؤثر على فترة التلامس المطلوبة وللمعاملة الهوائية وذوبان الأكسجين .

غياب المواد السامة : المادة السامة واحدة من تلك المواد التي تعمل على تثبيط الذي عنده يحدث النشاط الميكروبيولوجي . ما إذا كانت المادة سامة أم لا تعتمد على التركيز وخصائص المادة ومقدرة الكائنات الدقيقة على التكيف مع وجودها وكذلك وقت التعرض .

التلامس المناسب : كي يحدث الانهيار الحيوي للملوث يجب أن يكون هناك تلامس كافي بين المادة الملونة والكائنات الدقيقة . هذا يعتبر معيار محدد يجب أن يؤخذ في الاعتبار عند تصميم نظام الهندسة الحيوية . يجب تحقيق تلامس مباشر بين الملوث والكائنات الدقيقة التي تقوم بعملية الانهيار الحيوي والمواد المصححة الأخرى (المغذيات ، مانح الإلكترون ، ضابطات درجة الحموضة) . بالنسبة لنظم المعالجة في نفس الموقع فإن هذا يتأثر بشكل كبير بواسطة الخصائص الهيدرولوجية للموقع .

أمثلة عن تكنولوجيا عملية الهندسة الحيوية لمعالجة التربة والمياه الجوفية

العديد من العوامل تؤثر على اختيار المناسب للمعالجة من خلال نظم الهندسة الحيوية . هذه تشمل طبيعة الملوث أو المؤثرات ودرجة التلوث وخصائص الموقع وأهداف التنظيف والاقتصاديات . ليس في الإمكان أن تجد اقتراب منفرد للمعالجة يناسب كل موقع وأى ملوث ويصلح لكل موقف للمعالجة . لذلك لا يوجد نظام واحد للمعالجة الحيوية يصلح للتطبيق مع جميع مواقف والحالات التي تتطلب المعالجة . يجب أن يقيم كل موقع منفردا وعلى حدة . التصميم الملائم والتنفيذ وتطبيق عملية المعالجة بالهندسة الحيوية تتطلب اقتراب متعدد النواحي والمعرفة لتوصيف الهيدروجيولوجية والخصائص الجيولوجية والكيميائية والميكروبيولوجية للموقع والوضع بكفاءة . عندما يتم تقييم الموقع والوقوف على خصائصه جيدا يمكن وضع تصميم ناجح لعملية المعالجة . المعالجة الحيوية تقدم ميزة إمكانية التحطيم الجزئي أو الكامل للملوثات على عكس النقل البسيط للتلوث إلى مرحلة أخرى من البيئة . عمليات المعالجة بالهندسة الحيوية الممكنة تشمل الضخ والعلاج والتهوية الحيوية معالجة الأرض ومفاعلات العجينة وتكنولوجيا المعالجة الخليط .

الضخ والمعالجة Pump and treat : تكنولوجيا المعالجة بالضخ والمعاملة تتكون من استخلاص الماء الأرضي الملوث وعلاجه أو معالته على السطح . هذه التكنولوجيا تؤخذ في الاعتبار بوجه عام عندما توجد مستويات كبيرة من تلوث الماء الأرضي . هناك إمكانية استخدام هذه المياه بعد الاستخلاص والمعاملة السطحية (طبيعيا وكيميائيا وحيويا) حيث يعاد حقنها لتحفيز التدفق الأرضي وكذلك لتنشيط الأنشطة البيولوجية في نفس الموقع .

لقد بدأت التكنولوجيا الخاصة بمعاملة أو معالجة تسرب خط الأنابيب الذي فيه ٣١٨٦ برميل من الجازولين عالية الأوكتان في الطبقة الصلبة تحت الماء بواسطة Raymond (48) . لقد أوضح هذا المشروع أنه مع توفير الظروف المناسبة تحت السطح من خلال إضافة الأكسجين والمغذيات فإن الكائنات الدقيقة الموجودة يجب أن تنشط لتحفيز انهيار الملوثات من الأيدروكربونات .

الانهيار الحيوي للملوث أو المؤثرات كان هدف العديد من نظم الضخ والمعاملة الهندسية الحيوية . بسبب الظروف الهيدروجيولوجية عند موضع خاص فإن تيسر الأكسجين قد يصبح هو العامل الحرج الذي يحدد مقدرة الكائنات الدقيقة الهوائية على هدم الملوث أو الملوثات . نتيجة لذلك تم دراسة وفحص ميكانيكيات أخرى لإدخال الأكسجين

فى المناطق الملوثة ذات المحتوى الواسع من الأكسجين المذاب . حقق فوق أكسيد الأيدروجين فى الماء الأرضى واحدة من الطرق للتغلب على صعوبات نيسر الأكسجين . نشين مسول من فرق أكسيد الأيدروجين المتحلل تنتج ٢ مول من الماء وواحد مول من الأكسجين . هذه العملية تؤدى إلى إخال الأكسجين فى الماء الأرضى . لقد درست هذه العملية بواسطة باحثين كثيرين فى المعمل والحقل (٢ ، ٢٣ ، ٢٥ ، ٢٦ ، ٥٧) .

انهيار للمركبات الكلورينية الأليفاتية تراهى كلوروثايلين (TCE) ، سيس ٢،١ - داي كلورو اثيلين (Cis - DCE) ، ترانس ٢،١ - دايكلورو اثيلين (Trans - DCE) والفينيل كلوريد (٧٢) تكاد فى الحقل بواسطة مجموعة من جامعة ستانفورد بكاليفورنيا . المعالجة الحيوية للمركبات الأليفاتية الكلورينية تتطلب اقتراب مختلف بسبب عدم قدرة الكائنات الدقيقة المتوطنة لاستخدام هذه المركبات كوسائط أولية للنمو . هذا ولو أنه لوحظ أن هذه المركبات يمكن أن تتكسر كوسائط ثانوية بواسطة الكائنات الدقيقة التى مىسر لها وسيط أولى آخر للنمو . لقد أوضحت دراسة ستانفورد أن الموقع يمكن هندسة حيويًا لتحفيز التحولات الحيوية فى نفس الموقع للمركبات الأليفاتية للكلورينية بواسطة مجتمعات الكائنات التى تتغذى على الميتان والميكروبات التى تتغذى على المواد العضوية . أظهرت الدراسة جدوى تشجيع تطور المجموع المتوطن للبكتريا التى تتغذى على الميتان عن طريق إمدادها بكميات مناسبة من الأكسجين والميتان . لقد لوحظ أنه بمجرد تشجيع المجتمعات الميكروبية الغليظة النامية على الميتان فإن المركبات الأليفاتية الكلورينية تم هدمها بمعدلات خلال مدة تراوحت من متوسط السرعة (نصف فترات الحياة كاند ، أيام قليلة) إلى سريعة جدا (نصف فترة الحياة أقل من يوم واحد) . فيما عدا حالة واحدة تم تمثيل المركبات الأليفاتية الكلورينية إلى نواتج نهائية غير ضارة . الاستثناء الوحيد تمثل فى إستياج مركب وسيط انتقالى . لقد تم تعريف هذا المركب على أنه ايبوكسيد للترانس DCE ، ترانس ٢،١ - دايكلورو اكسييرين . هذا ولو أنه لوحظ أن المركب يهزم عبر ميكانيكية التحلل المائى مع نصف فترة حياة تقارب ٤ أيام على درجة ١٨ °م .

التهوية الحيوية Bioventing : التهوية الحيوية اصطلاح لوصف اندماج Merger

تكنولوجيا استخلاص بخار التربة مع المعالجة الحيوية . للجوء لنظام استخلاص بخار التربة تؤدى إلى تنشيط أنشطة الانهيار الحيوى الهوائى فى التربة ولو أن هذا ليس الهدف الأولى لتكنولوجيا المعالجة . أهداف التهوية الحيوية تتمثل فى هندسة معدلات انسباب البخار . والتوازن الغذائى فى الأراضى لتعظيم النشاط الميكروبيولوجى . كى تكون التهوية الحيوية ناجحة يجب أن يوجد كمية مناسبة من الماء فى المنطقة غير المشبعة بما يسمح بنقل إنزيمات الانهيار الحيوى .

محدودية التهوية الحيوية قد تكون طبيعية أو كيميائية أو تشغيلية . المحدوديات الطبيعية وظيفة الدرجة التي عندها يمكن أن يتحرك الهواء خلال مادة التربة . حركة الهواء يسيطر عليها بواسطة نفاذية التربة ودرجة عدم التجانس وتتبع الماء . المحدودية الكيميائية الأساسية تتعلق بدرجة تطاير الملوث أو الملوثات والانهييار الحيوى والنوبانية المحدودة التشغيلية مثل التطبيق المناسب والتشغيل الكفاء وصيانة النظام وهى تمثل مفاتيح نجاح نظام المعاملة بالتهوية الحيوية .

التهوية الحيوية محل اهتمام وجذب بوجه خاص لعملية المعالجة للأندروكربونات البترولية فى نفس الموقع للأراضى غير المشبعة . الدراسة الأولى التى وثقت الانهييار الحيوى للجازولين نشطت نتيجة للتهوية الجيدة فى منطقة القانوز كما تأكد من أبحاث معهد البحوث فى تكساس . أوضحت هذه الدراسة أن التهوية قلارة على إزالة الجازولين طبيعيا كما تحفز النشاط الميكروبي .

لقد استخدم اقتراب التهوية الحيوية لمعالجة كمية تقارب ١٠٠ ألف لتر من وقود الطائرات فى القاعدة الجوية بجدان Ogden ولاية يوتا الأمريكية . لقد وجد التلوث أوليا فى العشرين متر العلوية فى الموقع . يقع الماء الأرضى على بعد ٢٠٠ متر تقريبا على المستوى الإقليمى مع وجود ماء عرضى فى بعض الأحيان فى منطقة السوارى . فى البداية تم إنشاء أبرار مهواة وتشغيلها لتحفيز تطاير وقود الطائرات . بعد سنة من التشغيل تم خفض معدل التهوية من ٢٥٠٠ إلى ١٥٠٠ إلى ٢١٠٠٠ / ساعة لتوفير التهوية اللازمة للانهييار الحيوى وخفض التطاير . لقد كانت العملية المدمجة ناجحة فى التخلص من الكتلة الكلية للوقود 4 - JP على صورة كربون بما يقارب ٥٢٠٠ كجم خلال التهوية و ٢٠٠٠ كجم خلال الانهييار الحيوى .

لقد تمت دراسة دور التهوية الحيوية كبديل للتخلص فى معالجة الحجم غير المعروف من الوقود الذى تتأثر أو تسرب عند الحقل الخزان من القاعدة الجوية تيندال بولاية فلوريدا . لقد أجريت العملية فى الحقل فى نفس الموقع لمدة ٧ شهور . لقد كانت تربة الموقع من رمل الكوارتز ذات الجسيمات ما بين النقيقة والمتوسطة . لقد كان عمق الماء الأرضى ٠,٥ - ١ متر .

لقد لوحظ أن معدلات الانهييار الحيوى والتطاير كانت أعلى كثيرا فى القاعدة الجوية هيل . لقد اعتقد أن هذه المعدلات العالية ترجع إلى متوسط المستويات العالية للتلوث ، درجات الحرارة الدافئة ، وظروف الرطوبة المحيطة . أظهرت نتائج الدراسة أن إضافات المغذيات والرطوبة لم تزيد معدلات الانهييار الحيوى . البيانات من اختبارات انسياب

الهواء اظهرت ان نقصان معدلات الانسياب زادت من النسبة المئوية للايدروكربون الذى يزال بواسطة الانهيار الحيوى وينقص النسبة المئوية ازالة الايدروكربون بالتطهير بالنسبة للكتلة الكلية للايدروكربون المزال .

المعاملة الحيوية للأرض Biological Land treatment

المعاملة الحيوية للأرض عبارة عن تكنولوجيا المعالجة للتربة الملوثة حيث توضع فى خلية المعاملة الهندسية والمجهزة لتحفيز النشاط الميكروبيولوجى وتحفيز الانهيار الحيوى . هذا النوع من تكنولوجيا الانهيار الحيوى يمكن ان يكون اختيار جاذب عندما تكون الاراضى الملوثة واجب حفرها كما توجد مساحات كافية فى الموقع لوضع خلية المعالجة .

معظم عمليات المعالجة الحيوية للأرض تصمم لتحفيز النشاط الميكروبيولوجى الهوائى. لذلك فإن نقل الأكسجين يكون فى الغالب المكون الأكثر أهمية فى العملية . هذا العامل تتمثل أهميته بوضوح عند إنشاء خلية المعالجة لتحقيق تهوية كافية ومناسبة فإن العمق الأقصى الذى يمكن نشر التربة الملوثة فيه فى خلية المعالجة هو ١٨ بوصة . إذا كان المطلوب معالجة حجوم كبيرة من التربة فإن ذلك يتطلب التعامل مع مساحة كبيرة لإقامة وتركيب خلية المعالجة لضمان محدودية عمق التفتية عشرة بوصة . اعتمادا على أين يتم تركيب خلية المعالجة وكذلك على المتطلبات التشريعية قد يكون من الضروري توفير نظام البطانة المخلفة وجمع مياه العواصف . انبعاثات الهواء القياسية قد تتطلب غلق منطقة المعاملة أو استكشافها خلال العملية .

عمليات المزرعة تتضمن العزيق أو الحرث المنتظم للتربة باستخدام المعدات التقليدية المزرعية مثل الجارات والمحاريث لحرث الأعماق والمحاريث القرصية لتهوية التربة . الاراضى فى خلية المعالجة يجب استكشافها بانتظام لمعرفة درجة الحموضة والحرارة والنيتروجين والفوسفور المتيسر ومحتوى الرطوبة وتعداد البكتريا وكذلك تركيز الملوث أو الملوثات . تضاف المصلحات Amendments (مثل الأسمدة والجير والماء ... الخ) إلى الاراضى لجعل الظروف ملائمة للنمو الميكروبى . لقد استخدمت المعاملة الحيوية بنجاح فى معالجة الاراضى الملوثة بالايدروكربونات البترولية والايدروكربونات عديدة العطرية (مراجع ٥٣ ، ٥٦ ، ٦٥ ، ٦٩) .

على خلاف لهذه التكنولوجيا الخاصة بالمعاملة الحيوية للتربة توجد العملية التى يطلق عليها الكمبوست المحفزة Enhanced Composting (بالأت الأرض أو أكوام الأرض) . بدلا من الاعتماد على الطرق الطبيعية مثل العزيق لتحفيز تهوية الأرض

حيث أن هذه العملية تستغل وتستخدم نظام التهوية المنفوخ لتهوية الأرضى . هذا النظام يسمح باستخدام بالات التربة اعرق (أكثر من ١٨ بوصة) كما يمكن إدخال طرق التهوية الحيوية . متطلبات تحفيز الانهيار الحيوى فى بالات الكمبوست المحفز تتمثل فى تبادل الهواء لإزالة ومعالجة المكونات المتطايرة وكذلك للتزويد بالأكسجين الضرورى لنمو الميكروبات وتوفير الرطوبة المناسبة ودرجة الحموضة والمغذيات الكافية والمناسبة . لقد أظهرت الدراسات أن عملية الكمبوست المحفزة يمكن أن تكون تكنولوجيا فعالة لمعالجة الأرضى الملوثة بالبترول (٥٥ ، ٦٣ ، ٦٤ ، ٩٥) .

لقد تزايد الاهتمام باستخدام بالات الكمبوست (و / أو أكوم التربة) حيث تستخدم كمرشحات حيوية لمعالجة تيارات الهواء المتدفقة الملوثة خاصة تلك التى تنتج من نظم استخلاص أخضر التربة . الترشيح الحيوى يشير إلى إزالة وكسدة الغازات العضوية (المركبات العضوية المتطايرة ، أو VOC's) من الهواء الملوث بواسطة مراد من الكمبوست أو التربة . مع انسياب الهواء الملوث خلال المرشح الحيوى يحدث امتصاص لمركبات VOC's على السطوح العضوية للبالة . الملوثات المنصصة يحدث لها أكسدة بواسطة الكائنات الدقيقة . هذا ولو أن الترشيح الحيوى قد لا يكون اقتراب جيد لإزالة بعض من المركبات عالية الهالوجينية مثل تريكلوروايثيلين (TCE) ولتريكلوروايثان (TCA) ورابع كلوريد الكربون . هذه الملوثات تنهار حيويا ببطء شديد تحت الظروف الهوائية التى تؤدى إلى إطالة فترات البقاء (كما فى المرشحات الحيوية الكبيرة جدا) أو معاملة معدلات الانسياب المنخفضة جدا للهواء المحتوى على الملوثات . هذا ولو أن الانهيار الحيوى الهوائى لهذه الملوثات قد تؤدى إلى إنتاج نواتج نهائية غير ضارة مثل ثانى أكسيد الكربون والماء والكلورين بدلا من الوسائط السامة مثل الفينيل كلوريد التى تنتج من الانهيار الحيوى اللا هوائى .

مفاعلات الطين أو الملاط رقيق القوام Slurry reactors

المعالجة الحيوية فى مرحلة الملاط عبارة عن طريق معاملة العجينة التى يتم فيها حفر التربة الملوثة وخطها بالماء لتكوين الملاط الذى يتم تهويته ميكائيكيا فى وعاء المفاعل . الظروف داخل المفاعل يجب أن يكون ملائما للنمو الميكروبى عن طريق تزويده بالأكسجين الكافى والعناصر الغذائية وضبط درجة الحموضة . المصلحات الأخرى مثل المواد النشطة سطحيا والمواد الناشرة والمواد التى تعضد النمو الميكروبى وتخفف انهيار الملوثات تستخدم كذلك لتحسين خصائص تدلول التربة الملوثة أو زيادة تيسر الوسيط للانهيار الحيوى . يجب أن تكون الحرارة ملائمة كذلك لنمو الميكروبات . قد يتطلب الأمر الجوء الى الكائنات الدقيقة من البداية أو خلال العملية لصيانة تركيز كتلة

حيوية ملائمة . بعد اكتمال المعاملة يتم التخلص من الماء في الملاح أو الروبة . ماء العملية قد يعالج في نفس الموقع بالإنظام المتبع قبل أن يتم صرف أو يعاد تدويره في وعاء المعامل كس يستخدم في عمليات المعالجة اللاحقة . اعتماداً على خصائص الملوث أو الملوثات المطلوب معالجتها قد تتطلب معالجة بطريقة تنبعث البخار .

الانهيار الحيوي الملاح أو الروبة تؤكد فعاليتها في معاملة الأراضي عالية التلوث من ٢٥٠٠ إلى ٢٥٠٠٠ جزء في المليون . لقد أوضحت الدراسات أن هذه التكنولوجيا قادرة على تحقيق الانهيار الحيوي لمدى عريض من الملوثات العضوية مثل المبيدات وبيروكسيدات البترول والكربوزوت والبنزوكلوروفينول و PCB's وبعض المواد العضوية الهالوجينية وقطران الفحم وعوالم التكرير وعوالم حفر الأخشاب والحماة العضوية الكلورينية المعالجة في مفاعل الملاح غير قادرة على معالجة المركبات غير العضوية و / أو المعادن الثقيلة . إذا كانت هذه المواد موجودة قد يتطلب الأمر معاملة مسبقة لمنع تثبيط الانهيار الحيوي .

نظم المعالجة المشتركة (قطار المعاملة) " Combined treatment train systems "

التلوث الكيميائي للأرضي والماء الجوفية يمكن أن تحدث في خلائط عديدة مثل المواد المتطايرة وغير المتطايرة والعضوية وغير العضوية . اعتماداً على نوع الصرف العرضي الذي يحدث أو الأنشطة الصناعية التي تحدث على امتداد سنوات عديدة عند الموقع لذلك يتوقع وجود العديد من مراتب المركبات الكيميائية المختلفة في الوسط في نفس الزمان . وجود بعض أنواع المركبات الكيميائية مثل المعادن الثقيلة تعيق استخدام المعاملة الحيوية ولو أنه في العديد من المواقف فإن استخدام المعاملة الحيوية في توافق الطرق الطبيعية الكيميائية الأخرى مثل تجريد الهواء والأكسدة الكيميائية وانمصاص الكربون واستخلاص البخار وغسيل التربة ... الخ . قد تسمح بحدوث معالجة كاملة للتلوث الكيميائي في الموقع . اقتراب المعاملات المشتركة قابل للتطبيق كذلك عند المواقع التي تكون فيها التربة غير متجانسة أو أي تحديات في الموقع تعيق استخدام تكنولوجيا معقدة للعلاج التخلص من المادة الطوثة بشكل فعال .

لقد قام الباحثان Brown and Sullivan (١١) بوصف طريقة ناجحة لاستخدام نظام متكامل لعلاج الصرف العرضي للجازولين في منطقة باين بارينز جنوب نيوجرسي . لقد تم تصميم نظام معالجة متكامل لمعالجة الماء الأرضي والتربة . يتضمن النظام استخلاص الماء الأرضي والمعاملة باستخدام تجريد الهواء واستخلاص بخار الماء

والانهيار الحيوى . بعد ١٨ شهر من العملية تم إزالة ٤٠٠٠ رطل من مجموع ٤٧٠٠٠ رطل من الجازولين المنسكب أو تم هدمها بواسطة نظام المعالجة المشتركة . هذا النظام المتكامل فعال لأنه يحقق الاستخدام الأفضل للملوث وطبيعة الموقع .

دراسة وتصميم حالة افتراضية Hypothetical case study and design

لكى نوضح الأساسيات التى نوقشت قبلا سوف نتناول افتراض تصميم نظام معالجة افتراضى . الغرض من هذا التناول توضيح أهمية وجود افتراض متعدد النواحي لغرض وتنفيذ نظم معاملة فعالة من خلال الهندسة الحيوية .

مثال عن سيناريو النظام Scenario example : يفترض أنه خلال عملية نقل المركب (X) عند موقع صناعى يحدث عائق أو مشكلة تؤدى إلى صرف ما يقارب ٤٥٠٠٠ جالون من المركب (X) على سطح الأرض . هذا الموقع الموجود فى منطقة صناعية وبالقرب من حرم النهر . المنطقة السكنية تقع على بعد حوالى خمسة أميال غرب الموقع . المساء الأرضى المحلى لا يستخدم كمصدر لمياه الشرب للمجتمع بينما تستخدم مياه النهر .

الأفعال الابتدائية بعد الانسكاب أجريت بواسطة مجموعة العمل المنوط بها حالات الطوارئ . لقد بدعوا العمل بليقاف التسرب والتخلص من أكبر قدر من المنتج الحر المنسكب من خلال الحفر المحدود للأرض واستخدم عربة الشفط . هذا ولو أنه من الواضح أن بعض التلوث تسرب إلى الأرض وقد يؤثر على النهر إذا لم تتخذ الإجراءات . لقد قام أصحاب المصانع باستئجار العربات لإجراء تقويم للموقع وتقييم كفاءة بدائل المعالجة المتوفرة .

تقويم الموقع Site assessment : الخطوة التالية فى معالجة الملوثات المنسكبة تتمثل فى القيام بتقويم الموقع وتقييم المعالجة الفعالة والطرق المشتركة . الغرض من تقويم الموقع يتمثل فى جمع أكثر ما يمكن عن المعلوماتية حول ظروف الموقع المحلى بما يسمح بفهم المسارات المؤثرة لهجرة الملوثات . بدائل المعالجة الفعالة يجب تقييمها كذلك . المعلومات الأولية المتاحة عن الموقع والملوث (من نواحي الخصائص الطبيعية والكيميائية والحيوية) أدت إلى الاقتراح أن المركب (X) عبارة عن فرد قابل للمعاملة من خلال الانهيار الحيوى فى الموقع . استعراض وثائق MSDS للمركب وكذلك استعراض الدراسات المرجعية تشير إلى أن المركب (X) قابل للانهيار الحيوى تحت الظروف المعملية .

الإخلال الناجح وتشغيل نظام المعالجة بالهندسة الحيوية يتطلب اقتراب متعدد المعرفة Multidisciplinary يتضمن مدخل من الشخص الذي تدرب جيداً على الهيدروجيولوجي والجيولوجي وعلوم الأرض والكيمياء والميكروبيولوجي والهندسة الكيميائية والإنشائية والبيئية . في هذا الموقف عمل الفريق المعنى بروح الجماعة وخلص وأشار إلى أنشطة تقويم الموقع الآتية :

الهيدروجي (علم المياه) والجيولوجيا وعلم الأرض

- إنشاء آبار استكشافية لتحديد اتجاه انسياب الماء الأرض .
- إجراء حفر إضافية لتعريف درجة التلوث الحادثة .
- إجراء تحليل وصفي لعينات ممثلة من التربة المجموعة .
- إجراء اختبارات لتحديد الخصائص الهيدروليكية للطبقة الصلبة تحت الماء .

الميكروبيولوجي : يتضمن الأنشطة التالية :

- جمع عينات ممثلة من المياه الجوفية والتربة لإجراء دراسات عن المعاملة الحيوية لتحديد النقاط التالية:

- وجود مجموع بكتيري متوطن مناسب .
- ظروف الموقع (هل هو سام أو مثبط) .
- درجة الاتهابار الحيوي للملوث .
- متطلبات المغذيات أو المصلحات .

الكيمياء : Chemistry

- تحديد ما إذا كانت مقاييس التحليل الموافق عليها متاحة لقياس تركيز الملوث في مادة الموقع المستهدف وبشكل دقيق .
- مراقبة والإشراف على جمع وتحليل العينات .
- تقييم المائل وخصائص نقل المركب X في مادة الموقع .

الهندسة : Engineering

- تقييم صلاحية الموقع لوضع نظام التصميم ومكوناته والتشغيل .

المعلومات المدونة في الجدول (٥-٧) تحصل عليها من أنشطة تقويم الموقع . هذه المعلوماتية تمثل اتفاق رأى الفريق البحثي بناء على نتائج تقويم الموقع . بأن إجراء المعالجة الحيوية في نفس الموقع هي أفضل الخيارات لمعالجة الموقع . كذلك فإن جزء

من أنشطة تقويم الموقع كانت تتوافق مع الوكالات التشريعية التي تضطلع بالنواحي البيئية التي لها السلطة القضائية في الموقع . لقد تمت المناقشة والموافقة على متطلبات السماح وجدولة الاستكشاف ومعايير التنظيف . لقد أدت مقابلة الأفراد المعينون بالنواحي التشريعية إلى الموافقة على السماح بالحقن تحت التربة في ظل ظروف الطوارئ . خطة العمل التي تصف تصميم وتشغيل نظام المعالجة المقترح يجب أن ترسل إلى الوكالات التشريعية للحصول على الموافقة قبل إنشاء وحدات المعالجة وقبل التشغيل (الموافقة المسبقة) .

تصميم المعالجة Remediation design

جدول (٥-٢) : نتائج تقويم الموقع

- ميكروبيولوجي : أظهرت دراسات المعالجة لو المعاملة النقاط الأتية :
 - الظروف الهوائية ضرورية للانهيار الحيوي للملوث .
 - وجد مجموع البكتريا المتوطنة عند مستويات عالية (1×10^7 CFU / 9) . هذا يوضح أن مادة الوسط ليست تثبيطية .
 - كانت درجة حموضة التربة ٥,٨ مما يستدعي ضبطها إلى ٧,٠ .
 - تركيزات عناصر النتروجين والفوسفور كانت منخفضة ، لذلك يكون مطلوباً الهواء لإضافة مصدر خارجي لجعل الظروف محفزة للمعاملة الحيوية .
 - المعالجة الحيوية يمكن أن تحقق الأهداف المطلوبة للتنظيف المباشر لكمية ١٠٠ ملجم / كجم في التربة وكذلك ١٠ ملجم / لتر في الماء الأرضي بعد ٩ أشهر من المعالجة تحت درجة حرارة أكبر من ٥٥° فهرنهايت .
- الكيمياء : التلوث يوجد كمرحلة متحركة ومرحلة ادمصاص .
 - الملوث غير متطاير .
 - طرق وخطوات التحليل التقليدي تعمل للكشف عن الملوث في مادة الموقع لحدود التقدير المطلوبة .
- جيولوجي / هيدروجيولوجي / علم الأرض .
 - لقد حدث التسرب والانسكاب في منطقة تتكون من وسط غير متجانس إلى رمل خشن .
 - عمق التلوث بين السطح وعمق ٧ أقدام تحت سطح الأرض (BGS) .
 - النفاذية الداخلية للمادة كانت 1×10^{-10} Darcys .
 - حجم حبيبات المادة كان من الوسط إلى الرمل الخشن .

- عمق الماء الأرضي كان ١٥ قدم BGS .
- الماء الأرضي لم يكن مؤثراً في ذلك الوقت .
- يستخدم نموذج رياضي لتقييم تعميم النظام لصيانة السيطرة الهيدروليكية .
- الهندسة : إجراء استرجاع للمركب الحر في البداية .
- التوصية بنظام حقن منطقة الحقن السطحي وفي طبقة القاذور .
- التوصية باستخدام خزان خلط للمغذيات (نيتروجين وفوسفور) فوق سطح الأرض مع ضبط درجة الحموضة والتهوية .
- التوصية بإنشاء خندق منترج لاسترجاع الماء الأرضي .

لقد اتخذ الفريق البحثي القرار عن أنسب الاقتراب للمعالجة كما هو موضح وبناء على المخرجات البحثية المدونة في الجدول (٥-٢) . أهداف نظام المعالجة تتمثل في صيانة السيطرة الهيدروليكية لمنطقة المعاملة لمنع الهجرة اللاحقة للملوث وتحقيق الظروف المثلى للانتهار الميكروبي للهوائى للملوث . بسبب أن الانسكاب حدث في منطقة صناعية نشطة فإن أصحاب المصانع طلب منهم عمل كل جهد ممكن لإنشاء نظام معالجة يكون له ادنى تأثير على الأنشطة النباتية .

الهدف الشامل للمعالجة في نفس موقع التلوث يتمثل في جعل الظروف مثلى للكائنات الدقيقة المتوطنة بحيث تقوم بتمثيل المنتج بأفضل طريق وممار . هذا يستدعى ضبط درجة الحموضة وإضافة المغذيات المعدنية والأكسجين . للتحكم الهيدروليكي للماء الأرضي في المنطقة الملوثة تتعرض إلى الصيانة للتأكد من أن الملوث لن يهاجر بعيداً عن الموقع . خلال هذه العملية فإن الماء الأرضي سوف يسترجع فيما وراء الانسكاب ومن ثم يعاد حقنه فوق المستوى . الماء الذى أعيد حقنه يجب أن تضبط درجة حموضه وتضبط العناصر المغذية الإضافية ويهوى جيداً . هذا الماء المعدل سوف يندفع ويدفع خلال التربة مما يحفز من النشاط الميكروبي الهوائى .

نظام المعالجة الحيوية المقترح يتكون من المكونات الآتية :

- ١- نظام لاسترجاع طبيعي من البداية لإزالة أى منتج في الوسط الحر قد يكون موجوداً .
- ٢- عمل خندق سطحي منترج لاسترجاع الماء الأرضي .

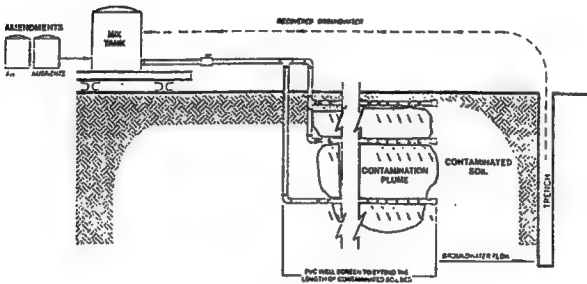
٣- مضخة لضخ الماء الأرضي المسترجع إلى الخزان فوق الأرض . هذا الماء المسترجع يجب تهويته وضبط درجة حموضته وتعديل كميات المعادن - المذبات .

٤- الماء المسترجع يعاد حقنه في ثلاثة خنادق للحقن في منطقة القاذور .

٥- النظام يزود بنظم تحكم مناسبة بما يسمح بخلق النظام في حالة الطوارئ .

٦- يجب استكشاف الوضع في ثلاثة آبار إضافية بعيدة عن الموقع لتأكد من نظام السيطرة الهيدروليكية.

يتم تصميم النظام كي يكون آلياً ويشغل باستمرار مع أدنى مشاركة للفنيين .



شكل (٥-٢) : التصميم المفاهيمي لنظام المعالجة الحيوية في نفس موقع التلوث (تم الرسم بواسطة Willie E. Jetter) .

الاستكشافات Monitoring

الجدول (٥-٣) يوضح نظام الاستكشاف الذي يجب أن يؤخذ في الاعتبار لدوام عملية نظام المعالجة . للشخص المسئول في الموقع يجب أن يتدرب بواسطة متعاقد المعالجة كي يؤدي الأنشطة اليومية المطلوبة منه . هذه الأنشطة تتضمن التفقيش اليومي على النظام للوقوف على التسرب أو الاتسداد وكذلك معدلات انسياب النظام وكذلك يجب

إجراء الاستكشاف عن قرب . متعلق تصميم المعالجة يجب أن يكون متاحاً عند الحاجة إليه في حالة ظهور أية صعاب أو متاعب Troubleshooting لو عطل في النظام كما يجب عليه القيام بالتفتيش الشامل على النظام على فترات كل أسبوعين ويقوم بإجراء التعديلات المطلوبة (المغذيات ودرجة الحموضة) . أية تعديلات أو ضبط تشغيل لنظام يجب أن يجرى عند الحاجة للتأكد من صيانة الظروف المثلى للمعالجة الميكروبية للملوثات .

الإقفال أو الإلهاء Closure

بمجرد ما تحققت أهداف التنظيف المصممة للتربة والماء الأرضي والتخلص من المركب (X) وتأكدت نجاحات العملية يمكن اعتبار الموقع مغلقاً . هذه المعلومة يجب أن تنقل للوكالة أو الوكالات التشريعية . بمجرد الموافقة على ما تم إنجازه تبدأ أنشطة الإقفال . حيث أن نظام المعالجة يقع في منطقة مزدحمة وطريق مزدحم بشدة عند المصنع فإن الخزانات فوق الأرض والمضخات والمواسير يجب أن تفكك أما المكونات الموجودة تحت الأرض هي التي تظل في مكانها .

الاستكشاف على المدى الطويل للآبار التي تم إنشاؤها للاستكشاف تكون مطلوبة للتأكد من عدم وجود جيوب باقية من التلوث تركت لأن هناك احتمالات كبيرة للهجرة وتلوث الماء الأرضي .

جدول (٥-٣) : متطلبات استكشاف نظام المعالجة الحيوية

- يومياً : يتم الكشف عن مكونات النظام : المواسير والمضخات والصمامات ... الخ . يتم استكشاف درجة الحموضة ، الأكسجين الذائب ، درجة الحرارة ، مستوى المغذيات المعدنية داخل نظام المعالجة . استكشاف معدلات الانسياب ومعدلات الضخ .
- شهرياً : استكشاف المعايير التالية داخل نظام المعالجة وفي الآبار الاستكشافية بعيداً أو خارج الموقع المستهدف .
 - تركيز الملوث - درجة الحموضة - الأكسجين الذائب .
 - كثافة مجموع البكتريا الهوائية التي تتغذى على المواد العضوية .
 - تركيزات العناصر الغذائية المتاحة .
- ربع سنوي : إجراء سلاسل من حفر الأرض وتحليل المعايير الآتية :
 - تركيز الملوث .

- كثافة مجموع البكتريا الهوائية التي تتغذى على المواد العضوية .
 - درجة الحموضة .
 - رطوبة التربة .
 - تركيزات العناصر الغذائية المتاحة .
- يجب ضبط هذه المعايير تبعاً لنتائج التحليل في نظام المعالجة .

أنواع المشاكل المؤثرة Potential problem areas

بالرغم من الأبحاث الضخمة العدد التي أُنشئت ووقت دور المعالجة الحيوية للأراضي والمياه الأرضية الملوثة في نفس موقع التلوث إلا أن تنفيذ نظم الهندسة الحيوية في نفس المواقع الملوثة مازالت في دور المراقبة . من أكبر الصعوبات نقص وجود الطرق لتأكيد واستكشاف أنشطة الانهيار الحيوي في نفس المواقع التي تقوم بها الكائنات الدقيقة . هذا ولو أن العديد من الباحثين قدموا لتقنيات جديدة للتغلب على هذه المشكلة (الأبحاث ٤ ، ٩ ، ٥٤ ، ٦١) .

هناك صعوبة أخرى توجد في تشغيل نظام المعالجة الحيوية في نفس موقع التلوث تتمثل في عدم وجود اقتراب مباشر لتقييم كم يعمل النظام وجودة التشغيل . هناك إمكانية جيدة بأنه توجد جيوب حيثما يوجد التلوث . بسبب قصر المنطقة محل التداول فإنه لا توجد طريقة لتقدير ما إذا كانت هذه الجيوب موجودة أم لا . هذا ولو أنه من نقطة الخطر فإنه قد توجد مقبرة قليلة لهجرة هذه المادة وإحداثها للضرر . بسبب أنه لا يوجد موقع متجانس جغرافياً كما أن توزيع الملوثات ليس متساوياً كذلك فإنه قد توجد نقاط ساخنة لم تتعرض إلى المعالجة القياسية المطلوبة . خلال الاستكشاف طويل المدى للماء الأرضي في المنطقة فإن حركة جيوب التلوث يمكن أن تلاحظ ويمكن اتخاذ الإجراءات المناسبة إذا كان ذلك مطلوباً .

الاستنتاجات والخلاصة Conclusion

الهندسة الحيوية للأراضي والمياه الجوفية كاختيار للمعالجة والتخلص من الملوثات سوف تستمر في التطور والنمو في المستقبل . هذه للتكنولوجيا تقدم القدرة على معالجة التلوث في مكان تواجدة وبما يسمح بتكمير الملوث بشكل كامل إلى نواتج نهائية غير ضارة . كما يمكن أن تستخدم في توافق وتكامل مع التكنولوجيات الأخرى كما تكون مرضية من حيث العلاقة بين التكلفة والفاعلية . مع استمرار نجاح المشروع نلو الأخر

فإن استخدام الهندسة الحيوية سوف تصبح عمل روتيني بدلاً من اعتباره كمعاملة جديدة مختارة . كما هو الحال في العالم الحقيقي يكون من الأهمية أن نسال " الأسئلة الصحيحة " وهذا أفضل من معرفة الإجابات الصحيحة عندما نكون أمام اختيار طريقة المعالجة للملئمة لموقع ما . هذا يؤكد على ضرورة الاعتماد على اقتراب متعدد المعرفة لتنفيذ برامج الهندسة الحيوية الناجحة .

REFERENCES

- American Petroleum Institute. 1986. Beneficial Stimulation of Bacterial Activity in Ground Waters Containing Petroleum Products. API Publication No. 44427. American Petroleum Institute, Washington, DC.
- Aelion, M.C., and P.M. Bradley. 1991. Aerobic biodegradation potential of subsurface microorganisms for a jet fuel-contaminated aquifer. *Applied and Environmental Microbiology* 57(1): 57-63.
- Balkwill, D.L., and W.C. Ghose. 1985. Characterization of subsurface bacteria associated with two shallow aquifers in Oklahoma. *Applied Environmental Microbiology* 50: 580-588.
- Brown, R.A., and K., Sullivan. 1991. Integrating technologies enhances remediation. *Pollution Engineering* 23(5): 62-68.
- Chaudhry, G.R., and S., Chapalamadugu. Biodegradation of halogenated organic compounds. *Microbiological Reviews* 55(1): 59-79.
- Cobb, G.D., and E.J. Bouwer. 1991. Effects of electron acceptors on halogenated organic compound biotransformations in a biofilm column. *Environmental Science and Technology* 25(6): 1068-1074.
- Cunningham, A.B., W.G. Characklis, F. Abedeen and DE. Crawford. 1991. Influenced of biofilm accumulation on porous media hydrodynamics. *Environmental Science and Technology* 25: 7: 1305-1311.

- Dragun, J. 1988. The Soil Chemistry of Hazardous Materials. Hazardous Materials Control Research Institute, Silver Springs, Md. Evans, P.J., D.T. Mang, and L.Y. Young. 1991. Degradation of toluene and m-xylene and transformation of o-xylene by denitrifying enrichment cultures. *Applied and Environmental Microbiology* 57(2): 450-454.
- Federle, T.W., D.C. Dobbins, J.R. Thornton-Manning, and D.D. Jones 1986. Microbial biomass, activity, and community in subsurface soils. *Ground Water* 24(3): 365-374.
- Freeze, R.A., and J.A. Cherry. 1979. *Ground Water*. Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J.
- Gebra, C.P., and J.F. McNabb. 1981. Microbial aspects of groundwater pollution. *ASM News* 47: 326-329.
- Grady, C.P.L., Jr. 1989. Biodegradation of toxic organics: Status and potential. *ASCE Journal of Environmental Engineering* 116(5): 805-828.
- Heath, R.C. 1989. Basic Ground-Water Hydrology. United States Geological Survey Water Supply Paper 2220. Prepared in cooperation with the North Carolina Department of Natural Resources and Community Development. U.S. Geological Survey Federal Center, Box 25425. Denver, CO80225.
- Hirsch, P., and E. Rades-Rohkohl. 1990. Microbial colonization of aquifer sediment exposed in a ground water well in northern Germany. *Applied and Environmental Microbiology* 56(10): 2963-2966.
- Johnson, P.C., C.C. Stanely, M.W. Kwemblowski, D.L. Byers, and J.D. Colthart. 1990. A practical approach to the design, operation, and monitoring of in situ soil-venting systems. *Ground Water Monitoring Review* 10(1): 159-178.
- Keely, J.F. 1989. Performance Evaluations of Pump-and-Treat Remediations. United States Environmental Protection Agency, Superfund Technology Support Centers for Ground Water. Robert

- S. Kerr Environmental Research Laboratory, Ada, Okla., EPA/540/4-89/005.
- Lamar, R.T., and D.M. Dietrich. 1990. In situ depletion of pentachlorophenol from contaminated soil by *Phanerochaete* spp. *Applied and Environmental Microbiology* 56(10): 3093-3100.
- Lyman, W.J., W.F. Reehl, and D.H. Rosenblatt. 1990. *Handbook of Chemical Property Estimation Methods. Environmental Behavior of Organic Compounds.* American Chemical Society, Washington, D.C.
- Madsen, E.L. 1991. Determining in situ biodegradation: Facts and challenges. *Environmental Science and Technology* 25(10): 1663-1673.
- 'Mueller, J.G., D.P. Middaugh, S.E. Lantz, and P.J. Chapman, 1991. Biodegradation of creosote and pentachlorophenol in contaminated ground water: Chemical and biological assessment. *Applied, and Environmental Microbiology* 57(5): 1277-1285.
- Nyer, E.K., and G.J. Skladany. 1989. Relating the physical and chemical properties of petroleum hydrocarbons to soil and aquifer remediation. *Ground Water Monitoring Review* 9(1): 54-60.
- Parkin, G.F., and C.R. Calabria. 1985. Principles of bioreclamation of contaminated ground waters and leachates. Prepared for the 3rd Annual Symposium on International Industrial and Hazardous Waste, Alexandria, Egypt, June 24-27, 1985.
- Piwoni, M.D., and J.W. Keeley, 1990. Basic Concepts of Contaminant Sorption at Hazardous Waste Sites. United States Environmental Protection Agency Office of Research and Development. Office of Solid Waste and Emergency Response, EPA/540/4-90/053.
- Raymond, R.L., V.W. Jamison, and J.O. Hudson, 1975. Final Report on Beneficial Stimulation of Bacterial Activity in Ground Water Containing Petroleum Products, Committee on Environmental Affairs, American Petroleum Institute, Washington, D.C.

- Ridgway, H.F., J. Sararik, D. Phipps, P. Carl, and D. Clark, 1990. Identification and catabolic activity of well-derived gasoline degrading bacteria from a contaminated aquifer. *Applied and Environmental Microbiology* 56(11): 3565-3575.
- Sewell, G.W., and S.A. Gibson. 1991. Stimulation of the reductive dechlorination of tetrachloethene in anaerobic aquifer microcosms by the addition of toluene. *Environmental Science & Technology* 25(5): 982-984.
- Stegmann, R., S. Lotter, and J. Heeremkiage, 1991. Biological treatment of oil-contaminated soils in bioreactors, pp. 188-208. in R.E. Hinchee and R. F. Olfenbuttel (eds). *On-Site Bioreclamation: Processes for Xenobiotic and Hydrocarbon Treatment*. Butterworth-Heinemann, Stoneham, Mass.
- Tests, S.M., and D.I. Winegardner, 1991. *Restoration of Petroleum Contaminated Aquifers*, Lewis Publishers, Inc., Chelsea, Mich.
- Thomas, J.M., and C.H. Ward. 1989. In Situ bioremediation of organic contaminants in the subsurface. *Environmental Science and Technology* 23(7): 760-766.
- Vira, A., and S. Fogel. 1991. Bioremediation: The treatment for tough chlorinated hydrocarbons. *Environmental Waste Management Magazine* 9(10): 34-35.
- United States Environmental Protection Agency. 1990. *Bioremediation in the Field*, EPA/5402-90/004.

ثانياً : التمثيل المرافق للملوثات البيئية والمبيدات Comatabolism

لقد عرف منذ زمن بعيد أن الكائنات الدقيقة عندما القرة على تحويل الجزيئات العضوية لإنتاج منتجات عضوية التي تتراكم في وسط المزرعة . هذه التحولات حققت شهرة في الميكروبيولوجيا الصناعية بسبب أهمية المنتجات خاصة المواد الصيدلانية التي تكونت . الدليل الأول عن التحولات المناظرة مع الكيمائيات الهامة بيئياً والتي تحصل عليها من دراسة الأحماض من الأليفاتية الكلورينية . في البحث المبكر لوحظ أن سلالة من بكتريا بيسيدوموناس التي نمت على المونوكلوروأسيئات كانت قادرة على فقد الهالوجين

من تراكيب لوأسيئات ولكنها لا تستخدم المركب الأخير كمصدر للكربون اللازم للنمو (Jensen , 1963) . هذا التحول للمركب العضوى بواسطة الكائن الدقيق الذى لا قدرة له على استخدام الوسيط كمصدر للطاقة أو واحد من العناصر المكونة له يطلق عليه التمثيل المقارن (Cometabolism , 1967) (Alexander) .

المجاميع النشطة لا تستفيد غذائياً من المواد الوسيطة التى تقوم بتمثيلها مرافقياً . الطاقة الكافية للصيانة الكاملة للنمو لا تكتسب حتى لو كان التحول عملية أكسدة وتطلق طاقة وأن الكربون والنيتروجين والكبريت أو الفوسفور قد تكون فى الجزيء ولكنه لا يستخدم كمصدر أو على الأقل مصدر مؤثر لهذه العناصر لأغراض التخليق الحيوى . بسبب البائدة CO₂ والتى فى الغالب تنيل كلمة لتوضيح أن شيئاً قد حدث بالاشتراك أو مع بعض (كما فى المساعد Copilot أو المشارك Coperate) والتى لاقت بعض المعارضات من حيث دلالة الألفاظ . على وجه الخصوص فإن بعض الجهات المسؤولة اقترحت أن المسمى " تمثيل مرافق " يجب أن يستخدم فقط للظروف التى فيها الوسيط الذى لا يستخدم فى النمو تمثّل فى وجود الوسيط الثانى الذى يستخدم لتعضيد التضاعف . تبعا لهذه الرؤية فإن تحول المادة التى لا تستخدم كمصدر للغذاء أو الطاقة ولكنها تحدث فى غياب المركب الكيمائى الذى يعطى النمو يفضل أن تأخذ مسمى آخر وكمثال تمثيل نصادفى Fortuitous metabolism (Dalton and Sterling , 1982) . هذا ولو أن البائدة C₂O لها معنى آخر ويطلق عليها نفس Seme أو مشابهة Similar (كما فى المسمى الشعور المرافق Coconscious) . الاستعمال الأخير يشير إلى أن التحول بالتمثيل المرافق يشابه بعض تفاعلات التمثيل الأخرى والتى تتوافق مع أحد التفسيرات للظاهرة . للتمثيل النصادفى فى الحقيقة مسمى جذاب لأنها تقترح تفسير للتمثيل المرافق ولكن الاصطلاح سوف يستخدم فى هذا المقام كما فى التعريف الأصيل إذا لم يكن هناك بسبب آخر عن ذلك الذى اكتسب قبول عريض . لذلك فإن المسمى سوف يستخدم لوصف تمثيل الوسيط العضوى بواسطة الكائنات الدقيقة الغير قادرة على استخدام هذا المركب كمصدر للطاقة أو كعنصر غذائى ضرورى . الاصطلاح يغطى الحالات التى فيها ينمو الكائن تلقائياً على المركب الثانى وفى الحالات التى لا يحدث فيها تضاعف عند وقت تمثيل المركب الكيمائى محل الاهتمام (Horvath , 1972) .

المسمى أكسدة مرافقة Cooxidation يستخدم أحيانا فى دراسات المزارع النقية للبكتيريا حيث يشير المسمى إلى أكسدة المواد الوسيطة التى لا تعضد النمو فى وجود المركب الثانى الذى يعضد التضاعف أو التكاثر (Perry , 1971) الأكسدة المرافقة

ذات سبق تاريخي في النقد الخاص بدلالة الألفاظ (Foster, 1962 Semantic debrle) (ولكنه لأنه مقيد على الأكسدة فإن الكلمة لم يكن لها سعة تفسير كافية كي تشمل العديد من التفاعلات بخلاف الأكسدة .

في هذا المقام تجدر الإشارة إلى حدوث نوعين من هذه التفاعلات في المزارع النقية للبكتريا . ففى الأولى فإن المركب الذى حدث له تمثيل مرفق يتحول فقط فى وجود الوسيط الثانى والذي قد يكون المركب الذى يعضد النمو . بالنسبة للبكتريا التى تتغذى على المواد العضوية Heterotrophs فإن الوسيط الذى يزود الطاقة يكون عضوى (Schukat et al., 1983) . بالنسبة للبكتريا ذاتية التغذية Autotrophs تكون غير عضوية فى النوع الثانى يحدث تمثيل للمركب حتى فى غياب الوسيط الثانى .

هناك أسباب خاصة قوية لاستخدام تعريف أكثر عمومية حتى لصيانة التمثيل المرافق كمسمى جزئى من التحول الحيوى Bioconversion أو Biotransformation وهما تفاعلات بيئية للتمثيل المرافق . تفاعلات التمثيل المرافق ذات تأثيرات فى الطبيعة وهى تختلف عن النمو - الانهيارات الحيوية المرتبطة وعندما تحدث التحولات وفى العادة تكون غير واضحة تماما ما إذا كانت الكائنات الدقيقة لها أو ليس لها وسيط ثانى متاح تنمو عليه .

المواد الوسيطة والتفاعلات Substrates & reactions

هناك عدد كبير من الكيمائيات تتعرض للتمثيل المرافق فى المزرعة من بين المركبات التى تم العمل عليها سيكلوهكسان ، PCB's ، ٣- ترايفلو روميثيل بنزوات والعديد من الكلوروفينولات ، ٤,٣ - دايكلورو أنيلين ، ٥,٣,١ - ترانينروبزين ومن المبيدات بروبا كلور وكذلك الكلور ، لوردرل ، ٤,٢ - د ، دايكامبا وكذلك المركبات المدونة فى الجدول (٥-٢) . الكائنات التى تقوم بإجراء هذه التفاعلات فى البيئة فى المعمل تتضمن أنواع بيسيدوموناس ، أسينتو باكتر ، نوكارديا ، باسيليس ، ميكوكوكس ، أكروموباكتر ، الكاليجينيس ، رودوكوكس ، ميكوباكتيريوم ، زانثوباكتر ونيترسوموناس من بين البكتريا وكذلك بنسيليوم وريزكتونيا من بين الفطريات . من ضمن التحولات عن طريق التمثيل المرافق التى يبدو أنها تتضمن إنزيم واحد تلك التفاعلات التى تتضمن الهيدروكسلة والأكسدة وفقد النترنة وفقد الأمين والتحلل المائى والأسلة أو انقسام رولبط الاثير ولكن العديد من التحولات معقدة وتتضمن إنزيمات عديدة . حتى الوسيط الذى يعضد نمو الكائنات الدقيقة فى الطبيعة قد يمثل بواسطة بعض أنواع البكتريا فى المزارع دون غرس للكربون فى خلاياها.

بعض تفاعلات التمثيل المرافق التي تجرى بواسطة البكتيريا والفطريات في المزارع موضحة في الجدول (٢-٥) . حتى هذه القائمة غير الكاملة توضح المدى المريض للتحويلات وأنواع التفاعلات والمنتجات المرتبطة بالتمثيل المرافق . أنواع التحول لا تتغير الاستغراب من منطلق وروية السلاسل المريضة للتحويلات الحيوية التي تقوم بها البكتيريا عضوية التغذية والفطريات في المزارع (Kicslich , 1976) . الميثان مونواكسجينز للبكتيريا عضوية التغذية ذات مقدرة على أكسدة الألكان والالكينات والكحولات الثلاثية وداى لو تريكلوروميثان ، داى الكيل ثييرات ، سيكلو الكان . والمركبات العضوية (Haber et al., 1983) وأن سائلة منفردة من نوكلاريا كورالينا يمكن أن تحدث تمثيل مرافق للترأى والنتراميثيل بنزينات ، داى اثيل بنزينات ، بينفيل ، نترالين ودايميثيل نافثيلينات لإنتاج مركبات متنوعة (Jamison et al., 1971) .

جدول (٢-٥) : التمثيل للمرافق للعديد من المواد الوسيطة في مزرعة نقية

Substrate	Products	Reference
Methyl fluoride	Formaldehyde	Hyman et al. (1994)
Dimethyl ether	Methanol	Hyman et al. (1994)
Dimethyl sulfide	Dimethyl sulfoxide	Juliette et al. (1993)
Nitrapyrin	6- Chloropicolinic acid	Vannelli and Hooper (1992)
Tetrachloroethylene	Tetrachloroethylene	Fathepure and Bo (1992)
Benzothiophene	Benzothiophene -2,3 - dione	Fedorak and Grbic - Gale (1991)
3- Hydroxybenzoate	2,3- Dihydroxybenzoate	Daumy et al. (1980)
Cyclohexane	Cyclohexanol	deKlerk and Vander Linden (1974)
3- Chlorophenol	4- Chlorocatechol	Engelhardt et al. (1979)
Chlorobenzene	3- Chlorocatechol	Klecka and Gibson (1981)
Bis (tributyltin) oxide	Dibutyl tin	Barug (1981)
3- Nitrophenol	Nitrohydroquinone	Raymond and Alexander (1971)
Trinitroglycerine	1- and 2- Nitroglycerine	Comell and Kaplan (1977)
Parathion	4- Nitrophenol	Daughton and Hsieh (1977)

تابع جدول (٥-٢) : التمثيل المرافق للعديد من المواد الوسيطة في مزرعة نقية

Substrate	Products	Reference
4- Chloroaniline	4- Chloroacetanilide	Engelharde et al. (1977)
Metamitron	Desaminometamitron	Engelharde and Walinofor (1978)
Propane	Propionate , acetone	Leadbetter and Foster (1959)
2- Butanol	2- Butanone	Patel et al. (1979)
Phenol	Di,ds- Muconate	Knackmuss and Hellwig (1978)
DDT	DDD,DDE,DBP	Pfaender and Alexander (1973)
o-Xylene	o-Toluic acid	Raymond et al. (1967)
2,4,5 - T	2,4,5 - Trichlorophenol	Rosenberg and Alexander (1980)
4- Fluorobenzoate	4- Fluorocatechol	Clarke et al. (1979)
4,4- Dichlorodiphenyl - methane	4- Chlorophenylacetic acid	Focht and Alexander (1971)
2,3,6 - Trichlorobenzoate	3,5- Dichlorocatechol	Horvath and Alexander (1970a)
3- Chlorobenzoate	4- Chlorocatechol	Horvath and Alexander (1970b)
m-Chlorotoluene	Benzyl alcohol	Higgins et al. (1979)
Kepone	Monohydrokepone	Omdorff and Colwell (1980)
4- Trifluoromethyl - benzoate	4- Trifluoromethyl - 2,3 - dihydroxybenzoate	Engesser et al. (1988)

التمثيل المرافق أو التصادفي ينتج منتجات عضوية ولكن الكربون في المادة الوسيطة لا يتحول إلى مكونات خلوية تقليدية . لقد تأكد ذلك في دراسات المزارع النقية وفي العينات من البيئات الطبيعية . كمثال فإنه خلال تمثيل المركب ٢,٥,٢ - ترايكلوروفينيل المعلم إشعاعيا على ذرة الكربون فإن سلاطات الكالوجينيس وأسينوتوباكتر لا تغرس الكربون المشع في مكونات الخلية ولا تخلق ثاني أكسيد الكربون $^{14}\text{CO}_2$. على نفس المنوال لا يحدث تمثيل لأي من الكربون بواسطة البكتريا التي تقوم بالتمثيل المرافق

للبروبايكلور . خلال تمثيل السكريات الثنائية الكلورينية بواسطة نوعين من البكتريا أو الكائنات الأخرى من القمامة أو البحيرة حيث انه لم يفرس أى من كربون الوسيط فى الكتلة الحيوية والقليل من الكربون من الكاربوغيوران تم غرسها فى الخلايا الميكروبية فى التربة وعدد من البكتريا التى تمثل الكاربوغيوران لا تزداد بسبب أن هذا المبيد كان متحولاً . نفس النقص فى استخدام الكربون تؤكد حيث أن الكائنات الطبيعية فى القمامة تقوم بالتمثيل المرافق لمبيدات الحشائش ترايكولورالين وبروفوالين والنيثروفين وأن الكربون فى الوسيط الذى تحول سوف يتحول إلى منتجات ذات وزن جزيئى منخفض بدلاً من الأولى (Jacobson et al. 1980) .

لقد أدت العديد من خطوط الأدلة إلى الاقتراح بأن العديد من المركبات يحدث لها تمثيل تصادفى فى الأراضى والمياه والقمامة . لقد تم الحصول على واحد فقط أو قليل من الأدلة لأى مركب كيميائى :

أ - المركب الكيميائى يتحول إلى منتجات عضوية فى العينات البيئية غير المعقمة وليست المعقمة (أو تتحول بسهولة فى العينات غير المعقمة) ولكن الكائنات الدقيقة قادرة على استخدام هذا الوسيط كمصدر للطاقة والكربون أو أى عنصر آخر ضرورى للنمو لم يتم عزلها من هذه البيئة . كمثال فإن البروبايكلور يتحول فى القمامة وماء البحيرة إلى منتجات عضوية وليس ثانى أكسيد الكربون والكائنات التى عندها القدرة لاستخدامه كمصدر وحيد للكربون والطاقة لم يتم عزلها .

ب- الكائنات الدقيقة التى تستخدم جزيئات عضوية أخرى كمصادر للكربون اللازم للنمو تقوم بتمثيل المركب الكيميائى فى المزرعة لإنتاج منتجات مطابقة لتلك التى توجد فى الطبيعة .

ج- الكربون من المركب الكيميائى لا يفرس فى مكونات الخلية . التحول الكمي للمركبات الخاصة إلى منتجات عضوية ونقص غرس الكربون كـ ١٤ من الوسيط المعلم إشعاعياً فى الخلايا الميكروبية تعتبر خطوط قوية من الأدلة لعمليات التمثيل التصادفى .

لقد تحصل على دليل مشابه عن التمثيل التصادفى فى دراسة تمثيل أول أكسيد الكربون المعلم إشعاعياً كـ ١٤ فى التربة . بسبب أن كـ ١٤ لا يتحول إلى مادة عضوية فى التربة (هذا الجزء يحتوى خلايا ميكروبية) تم توضيح التمثيل المرافق . المجاميع التى تؤكسد أول أكسيد الكربون إلى ثانى أكسيد الكربون فى التربة لا تنمو بوضوح باستخدام كـ ١٤ أو الكربون أو مصدر الطاقة لأن التعرض المسبق للتربة لهذا الملوث الهوائى لا يودى إلى أكسدة محفزة للزيادة الأخيرة من كـ ١٤ حيث نمت فإن المعدل يجب أن يزيد . لقد

ظهر نقد مشابه لتحول EPTC في التربة حيث أن قليل من ك^{١٤} من EPTC المعلم إشعاعياً على الكربون تم غرسه في الكتلة الحيوية (Mooronan et al. 1992) .

د - في الغالب وليس دائماً فإن المنتجات المعروفة أنها تنتج بواسطة التمثيل المرافق في وسط المزرعة تتراكم كذلك وتكون في الطبيعة .

يجب اتخاذ الحذر والحيلة عند استنتاج أن التمثيل المقارن يحدث بالتأكيد بسبب أن الكائن لا يمكن عزله من البيئة التي يدخل فيها المركب الكيميائي في تفاعل حيوي . عزل البكتريا التي تعمل على وسائط خاصة في العادة تجرى بإغناء الكائن في الوسط والذي يكون فيه مصدر الكربون الوحيد من المركب الكيميائي ووسط الأجار المستخدم من الأطباق للإغناء تحتوي على المضاف العضوي المنفرد . العديد من البكتريا القادرة على النمو على حساب الوسيط لا تتطور في هذا الوسط البسيط لأنها تتطلب أحماض أمينية وفيتامينات B لو غيرها من عناصر النمو . عوامل النمو الضرورية هذه لا تتضمن روتينياً في هذه البيئة السائلة ومن ثم فإن البكتريا والفطريات التي تحتاجها تفشل في التضاعف . إذا كانت الكائنات الوحيدة في البيئة قادرة على تمثيل المركب الكيميائي محل الاختبار التي تحتاج عوامل النمو هذه ولم يتحصل على عزلات وقد خلص الباحثون أن المركب يدخل في التمثيل المقارن وهذا الاستنتاج غير صحيح . إذا كان المركب الكيميائي يعرض نمو العديد من الأنواع فإن البعض وبدون شك لا يتطلب عوامل نمو (هذه الكائنات يطلق عليها مغذيات أولية Prototrophs) ويجب أن تغذى وفي النهاية يمكن عزلها . إذا كان المركب يعمل على نوع واحد فقط على العكس لذلك فإن الكائن المسئول سوف يحتاج أحماض أمينية وفيتامينات B لو غيرها من عوامل النمو وهذه الأنواع يطلق عليها Auxotroph . لذلك فإن الفشل في عزل البكتريا والفطريات القادرة على استخدام الجزيء كمصدر منفرد للكربون ليس دليل كافي للتمثيل المرافق .

التفسيرات Explanations

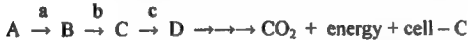
برزت أسباب عديدة في تفسير التمثيل المرافق ومنها لماذا المركب الكيميائي العضوي الذي يعمل كوسيط لا يعرض النمو ولكنه يتحول إلى منتجات تتراكم . ثلاثة من الأسباب تم تعريضها تجريبياً :

١ - الإنزيم الابتدائي أو الإنزيمات تحور الوسط إلى منتج عضوى لا يتحول أكثر بواسطة الإنزيمات الأخرى فى الكائن الدقيق لإنتاج الوسائط التمثيلية التى تستخدم فى النهاية للتخليق الحيوى وإنتاج الطاقة .

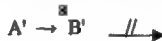
ب- الوسيط الابتدائي يتحول لمنتجات تثبط نشاط الإنزيمات المتأخرة فى المعدلة أو تلك التى تخفض النمو للكائن .

ج- الكائن يحتاج إلى وسيط ثنائى للقيام ببعض التفاعلات الخاصة

من المتفق عليه أن التفسير الأول هو الأكثر شيوعاً خاصة عند تركيزات الكيمائيات العضوية التى لا يمثل التمثيل لإنتاج المنتجات ذات التأثيرات المضادة للميكروبات . أساس هذا التفسير يتمثل فى حقيقة أن العديد من الإنزيمات تعمل على وسائط عديدة مرتبطة تركيبياً ومن ثم فإن الإنزيم الذى يوجد طبيعياً فى الخلية لأنه يوظف فى عمليات تميز النمو الطبيعى للكائن على جزيئات بخلاف الجزيئات المخلفة والتى تحفز التفاعلات التى تغير من الكيمائيات التى لا تعتبر وسائط خلوية تقليدية . هذه الإنزيمات ليست متخصصة بشكل مطلق للمواد الوسيطة لها . إذا تم اعتبار تتابع تمثلي عادى يتضمن تحويل A إلى B بواسطة الإنزيم a والمركب B إلى C بواسطة الإنزيم b والمركب C إلى D بواسطة الإنزيم C فى تتابع ينتهى بإنتاج ثنائى أكسيد الكربون والطاقة لتفاعلات التخليق الحيوى والوسائط التى تتحول إلى مكونات الخلية .

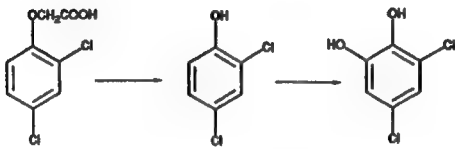


الإنزيم الأول (a) قد يكون منخفض التخصصية للوسيط ويعمل على جزء ذات تركيب مشابه للمركب A ويطلق عليه A' . المنتج (B') يكون مختلف عن B بنفس الطريقة التى تختلف فيها A عن (A') . إذا كان الإنزيم b غير قادر على العمل على B' (بسبب الملامح التركيبية التى تتحكم فى أى مواد وسيطة مستقوم بتحويلها تختلف عن تلك التى تتحكم فى تخصصية الوسيط للإنزيم a) فإن B' سوف تتراكم .

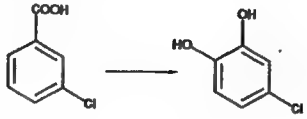


بالإضافة إلى ذلك فإن ثنائى أكسيد الكربون والطاقة لا تخلق وبسبب أن كربون الخلية لا يتكون فإن الكائن الحى لا يتضاعف . تكوين B' يكون تصادفياً (Alexander)

(1979) . للدليل الابتدائي لهذا التفسير تأتي من دراسات تمثيل ٤,٢ - د . مبيد الحشائش هذا عادة يتحول في الأول إلى ٤,٢ - دايكلوروفينول ولكن الإنزيم الذي يقوم لاحقا بتمثيل ٤,٢ - دايكلوروفينول يعمل على بعض وليس كل الفينولات التي تتخلق أولا بواسطة الإنزيم الابتدائي الذي يعمل على أحماض الفينوكسي أسيتيك الأخرى (Loose et al., 1968, Bollag et al., 1967) (الشكل ٥-٣) . عندما يحدث ذلك فإن ناتج التمثيل المرافق يتراكم في منتج كمي وعلى الأقل في المزرعة النقية . من الحالات التقليدية التحول البكتيري لمركب ٣-كلوروبنزوات إلى ٤-كلوروكاتينول وقد وصل محصول الكاتينول ٩٨% من الوسيط الذي تحول (شكل ٥-٤) .



شكل (٥-٣) : تحول ٤,٢ - د إلى ٤,٢ - دايكلوروفينول و ٥,٣ - دايكلوروكاتينول



شكل (٤-٥) : تحول ٣-كلوروبنزوات إلى ٤-كلوروكاتيكول بواسطة أنواع بكتريا
أرترو باكتر (Hurvath and Alexander , 1970a)

في الحالات التي يكون فيها تركيز المركب الكيميائي عاليا فإن التمثيل التصادفي قد ينتج من تحول المركب الأصلي إلى منتجات سامة . في التتابع الذي تم معرفته إذا كان معدل التفاعل الذي يحفز بواسطة الإنزيم a أسرع من العملية التي تحفز بالإنزيم b فإن B سوف يتراكم بسبب أنه لا يتحطم بنفس السهولة التي يتكون بها . كمثال فإن سلالة بيسيدوموناس التي تنمو على البنزوات وليس على ٢-فلوروبنزوات تحول الأخير إلى نواتج فلورينية وهي سامة (Taylor et al., 1979) . المثبط الذي يتراكم قد يؤثر على إنزيم منفرد هام للتمثيل اللاحق للتوكسين . كمثال فإن بيسيدوموناس يوتا تحدث تمثيل مرافق للكلوروبنزين إلى ٣-كلوروكاتيكول ولكن الأخير لا ينهار بسبب أنه يخضع نشاط الإنزيمات المشتركة في الانتهاء اللاحق . بيسيدوموناس يوتا تحول كذلك ٤-إثيل بنزوات إلى ٤-إثيل كاتيكول والأخير يثبط الإنزيمات الضرورية لخطوات التمثيل اللاحق (Ramos et al., 1987) . نتيجة لذلك فإن نمو هذه البكتيريا لا يحدث على الكلوروبنزين ولا ٤-إثيل بنزوات .

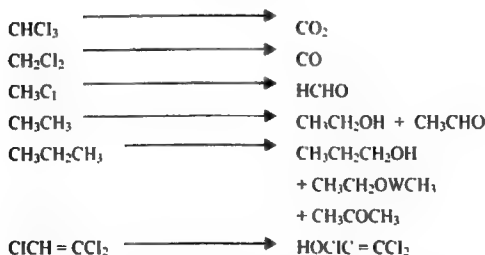
في بعض الحالات وفي المزارع النقية على الأقل فإن الكائن قد لا يكون قادرا على تمثيل المركب العضوي بسبب حاجته إلى وسيط ثاني حتى يقوم بتفاعل خاص . الوسيط الثاني قد يقدم شيئا يوجد بكميات غير كافية في الخلايا حتى يحدث التفاعل وكمثال مانع الإلكترون للتحويل .

Enzymes with many substrates الإنزيمات ذات الوسائط المتعددة

التفسير الأول كان مرتبطا بوجود الإنزيمات التي تعمل على أكثر من مادة وسيطة . العديد من الإنزيمات ليست ذات تخصص مطلق لوسيط منفرد . كقاعدة عامة فإنها تعمل على سلاسل من الجزئيات المرتبطة ببعض عن قرب ولكن البعض يقوم بإجراء نوع

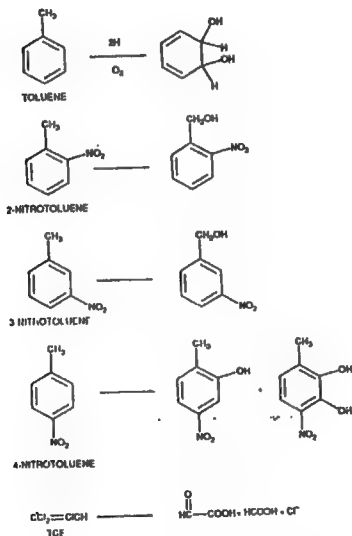
منفرد من التفاعل على جزيئات غير متشابهة لحد ما . فيما يلي بعض الإنزيمات الفردية التي تعمل على مدى من الوسائط :

أ - الميثان مونوكسجيناز للبكتريا التي تتغذى على الميثان Methylophilic
عندما تنمو على الميثان أو الميثانول أو الفورموات فإن هذه البكتريا الهوائية
تكون قادرة على التمثيل التصادفي لسلسلة كبيرة من الجزيئات العضوية بما فيها
العديد من الملوثات الكبرى . بعض من هذه التفاعلات الذي تجرى بواسطة هذه
البكتريا موضحة في الشكل (٥-٥) . في كل حالة فإن الميثان مونوكسجيناز
هو العامل المحفز المسئول . الأندروكربونات الكلورينية الأليفاتية الأخرى
تتحول بواسطة واحد من المتغذيات على الميثيل Methylosinus
trichosporium كما في سيمرونثانس - ٢,١ - ديكلورواثيلين و ١,١ -
ديكلورواثيلين و ٢,١ - ديكلوروبروبين و ٣,١ - ديكلوروبروبيلين (Oldenhuis et al., 1989) . لقد اتضح أن نفس الإنزيم في نوع آخر من
البكتريا وبعد النمو على الميثان سوف يحفز أكسدة ن - لكان التي فيها من ٢
وحتى ٨ ذرات كربون وكذلك ن - الكينات التي فيها من ٢ - ٦ ذرات كربون
وكذلك المونو والديكلوروالكانات ذات ٥ - ٦ ذرات كربون وكذلك داي الكيل
اثير والسيكلوالكانات (Haber et al., 1983) .



شكل (٥-٥) : التفاعلات التي تحفز بواسطة ميثان مونوكسجيناز لبكتريا متغذية على
الميثيل (Haber et al., 1983)

ب- إنزيم كولوين داي أوكسيجيناز في عدد من البكتريا الهوائية . هذا الإنزيم يدخل نرتي الأكسجين من O_2 (وهو الديوكسيجيناز) في التولوين حيث يحفر الخطوة الأولى في انهيار التولوين بواسطة البكتريا النامية على الأيدركربون العطري (شكل ٥-٦) . هذا ولو أن هذا الإنزيم له تخصصية قليلة جداً كما أنه قادراً على هدم E , T , وكذلك تحويل ٧ و ٣- نيتروتولوين إلى الكحولات المناظرة وكذلك هيدروكسلة حلقة ٤- نيتروتولوين (Robertson et al., 1992) .



شكل (٥-٦) : التفاعلات التي تحفز بإنزيم تولوين ديوكسيجيناز

ج- تولوين مونواكسيجيناز في العديد من أنواع البكتريا الهوائية - اختلافاً عن ديوكسيجيناز فلأن هذا الإنزيم يفرم ذرة أكسجين واحدة من O_2 في التولوين

معطيا ٥- كريزول (الشكل ٥-٧) . بسبب هذا الإنزيم فإن البكتريا تستطيع التمثيل المرافق لمركب TCE وتحويل ٣ - ٤ - دينتروكلورينات إلى كحولات البنزيل المقابلة وكذلك البنزaldehيدات وتضيف مجاميع الألدروكسيل إلى مركبات عضوية أخرى .

د - أكسجينز البكتريا التي تستخدم البروبان . البكتريا الهوائية التي تستخدم البروبان كمصدر للكربون والطاقة للنمو فيها كذلك لأكسجينز ذات تخصصية عريضة . هذا الإنزيم يقوم بالتمثيل المقارن لمركب TCE والفينيل كلوريد ومركب ١,١ - داي وترانس وسيس ٢,١ - ديكلورواثيلين .

هـ - لومنيا لأكسجينز لبكتريا نيتروسوموناس ليدروبا . هذه البكتريا ذاتية التغذية على الكيمياءات Chemoautotroph والتي يكون مصدر الطاقة لها في الطبيعة ن يد ٣ ومصدر الكربون هو ثنائي أكسيد الكربون تقوم بالتمثيل التصادفي لمركبات TCE و ١,١ - ديكلورواثيلين وغيره من المونو والهولي هالوجينات الأيثان والحديد من المركبات العطرية وحيدة الحلقة والثيواتيرات والمثيل فلوريد والدايمثيل اثير .

و - إنزيم هاليدوهيدروليز الذي يعمل على الأحماض الدهنية الهالوجينية البسيطة . اعتمادا على كائن خاص فإن هذا الإنزيم قد يشطر الهالوجينات من الفلور - والكلور - والأيودواسيتات وجميع المونوهالواسيتات فيما عدا الفلورواسيتات .

ز - إنزيم ديهالوجينيز الذي يزيل الهالوجينات من CH_2Br CL و CH_2Cl_2 و CH_2I_2 و CH_2Br_2 .

ح - إنزيم ديهالوجينيز الذي يعمل على ٤ - كلورو ، ٤ - برومو ، ٤ - ليودو ولا يعمل على ٤ - فلوروبنزوات .

ط - كاتيكول ديوكسجينيز الذي يوكسد الكاتيكول و ٣ - ٤ - ميثيل كاتيكول وكذلك ٣ - فلورو وليس ٣ - كلورو كاتيكول .



شكل (٥-٧) : التفاعل الذى يحفز بواسطة تولوين مونوكسجينز

ك - بنزوات هيدروكسيلز الذى يقوم بتمثيل البنزوات وكذلك ٤ - أميلو ، ٤ - نيترو ، ٤ - كلورو ، ٤ - ميثيل بنزوات .

ل - الإنزيم الذى يكسر النتريل من عدد من النتريلات العطرية كى ينتج الأمونيا (Harper , 1977) .

م - الفوسفاتيز الذى يقوم بالتحلل المائى للباراثيون والباراكسون والديازينون والدورسبان والفنتروثيون ولا يقوم بنفس العمل مع العديد من المبيدات الحشرية المرتبطة .

ن - كحول ديهيدروجينيز الذى يؤكسد الكحولات الأليفاتية العادية التى تحتوى من ١ وحتى ١١ من ذرات الكربون .

س - دس أمينيز الذى يكسر شق الأمين لعدد من البيورينات .

ع - الكان هيدروكسيلز الذى يقوم بهيدروكسلة عدد من بنزينات الاكليل والاكانات المستقيمة والمنقوعة والحلقية .

ف - الكان مونوكسجينيز الذى يهدم TCE والفينيل كلوريد والدايكلوروثاليات والبروبيلينات .

ص - نقتالسين ديوكسجينيز التى تعمل على الزيلين ومثابهات نيتروتولوين والاثيل بنزين .

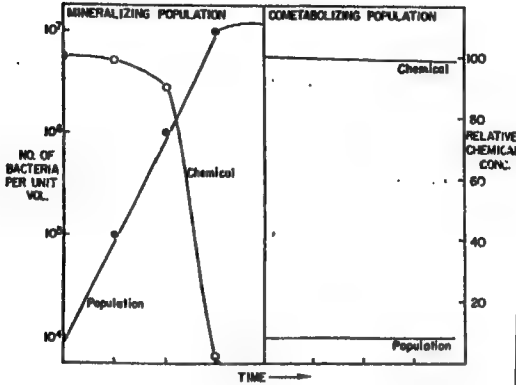
ق - بيفينيل ديوكسجينيز الذى يحول العديد من لقران PCB . الكان الذى يحتوى على هذه الإنزيمات قد يكون قادرا على استخدام واحد أو عديد من وسائط

الإتسزيم للنمو . هذا ولو أن العديد من المواد الوسيطة تتحول ولكنها لا تعضد النمو . ناتج التفاعل يتراكم حينئذ .

Environmental significance التأثيرات البيئية المؤثرة

من حيث للعقلانية فإن التمثيل المقارن بالتأكيد ما هو إلا نوع خاص من التحول الميكروبي . بالطبع فإنه قد يكون ذات اهتمامات أكاديمية ولو أن هذه التحولات ذات أهمية كبيرة في الطبيعة . هذه التفاعلات الهامة مثلت أساس الاهتمام الكبير الذي حظى به التمثيل التصادفي وبسبب هذه الإصدارات والنواحي البيئية بأن التمثيل المرافق تعتبر نوع خاص من التحول الحيوى . هذه التفاعلات البيئية تكتبت بالدليل وبسهولة من خصائص العملية خاصة عدم مقدرة الكائنات على النمو على حساب المركب العضوى وتحول الوسيط إلى منتج عضوى في الغالب يتراكم . لقد تأكد حدوث تأثيرين على الفور . الأول وبسبب أن حجم المجموع أو الكتلة الحيوية للكائن الذى يعمل على معظم الكيمائيات المخلفة صغير فى المنطقة السطحية وتحت فى الأراضى والمياه فإن المركب الذى يتعرض للتمثيل المرافق بواسطة هذه الكائنات يتحول ببطء ومعدل التحول لا يزداد مع الوقت . هذا يستعارض مع للكيمائيات التى تستخدم كمصادر للكربون والطاقة بسبب أن معدل التمثيل لهذه الوسائط تتناقص مع تضاعف وتكاثر الكائنات المسنولة (شكل ٥-٨) . الثانى يتمثل فى أن المنتجات العضوية تتراكم نتيجة للتمثيل التصادفي وهذه المنتجات تميل للثبات . هذا التراكم يعتبر من مخرجات التمثيل المقارن بواسطة نوع منفرد من الكائنات لأنه لا يستطيع عمل تمثيل لاحق للمنتج . بالإضافة إلى ذلك وحيث أن مخرج التمثيل المقارن تكراريا يكون فى صورة تغيير بسيط فى تركيب الجزيء فإن المركب الأصلى السام فى الغالب يتحول إلى منتج ضار (Alexander , 1979) .

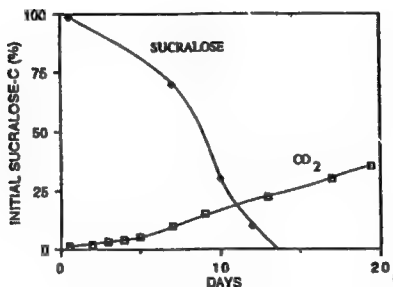
لقد أجريت تقديرات لأعداد أو الكتلة الحيوية للكائنات الدقيقة القادرة على التمثيل المرافق للوسائط كل على حدة فى الطبيعة . هذا ولو أن عدد الخلايا فى نوع التربة القادرة على التمثيل المقارن لمبيد ٤,٢ - د تتراوح من ٠,٣ وحتى ٠,٨ مليون لكل جرام . على العكس فقد وجد أن ٢٠ - ٧٥% من البكتريا التى عزلت من القمامة كانت عندها المقدرة على إجراء التمثيل المقارن للدند وأن ٩٠ مليون خلية لكل مليلتر من القمامة يمكن أن تقوم بعمل التمثيل المقارن للمبيد الحشرى .



شكل (٨-٥) : تغيرات المجموع واختفاء المركب الكيميائي الذي يعمل بواسطة البكتيريا (اليسار) التي تنمو لوغاريتميا وتستخدم المركب كمصدر للكربون أو (اليمين) البكتيريا التي تقوم بالتمثيل المرافق للمركب الكيميائي (مأخوذة من (Alexander , 1981) .

ولسو أن منتجات التمثيل المقارن تتراكم في المزرعة فإنه لا يكون ضروريا حدوث نفس الشيء في الطبيعة . هذه المنتجات قد تعمل بواسطة نوع ثاني وقد يحدث لها تمثيل مقارن أو معدنة . المثال موضح في الشكل (٩-٥) للمركب سكر كالوز والذي يحدث له تمثيل مقارن ابتدائي لإنتاج منتجات عضوية ولكن الأخير يحدث له معدنة متتابعة بواسطة الأنواع التي لا تعمل على السكريات الثلاثية الكلور . في الحقيقة فإنه إذا كان مجموع الكائنات الثلاثي ينمو باستخدام نواتج التمثيل المرافق للمجموع الأول فإن هذه

المنتجات قد لا يكشف عنها على الإطلاق بسبب أن المجموع سوف ينمو حتى الحجم المسموح بواسطة ناتج مصدر الكربون الخاص به والذي هو منتج التمثيل المقارن .



شكل (٩-٥) : تحول السكرالوز في عينات التربة (مأخوذة من M.P. (Aberه and M.Alexander) غير منشور .

لقد تم وصف حالات عديدة التي فيها يقوم النوع الثاني بتحلطيم نواتج التمثيل التي تخرج بواسطة النوع الأول في المزرعة (الشكل ١٠-٥) . سوف نشير إلى ستة أمثلة فقط وهي :

- ١ - البارثيون يحدث له تمثيل مرافق بواسطة بيسيدوموناس ستوتريزي وإنتاج ٤- نيتروفيينول والدائ اثثيل فوسفات ويكتريا بيسيدوموناس أكروجينوز . تستخدم الفينول كمصدر للكربون والطاقة (Daughon and Hsieh , 1977) .

ب- السيكلو هكسان يحدث له تمثيل مقارن إلى سيكلوهكسانول بواسطة واحد من البسيدوموناد وتحدث معدنة للسيكلوهكسانول بواسطة أنواع مختلفة من البسيدوموناس .

ج- ٤،٤ - دايكلوروبينيل تحدث له عملية تمثيل تصادفي لإنتاج ١- كلورو بنزيلات وهذا يعتبر مصدر للكروين والطاقة لسلسلة الأسيتوباكتر .

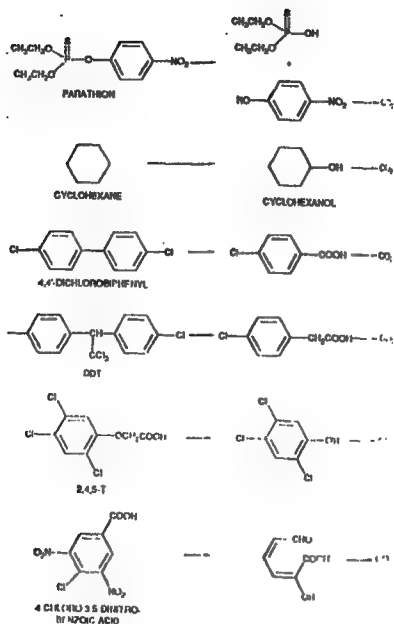
د - تحدث بتحول بواسطة التمثيل التصادفي إلى ٤ - كلوروفينيل أسيتيك أسيد بواسطة سلسلة من البسيدوموناس ويستخدم الناتج هذا لنمو بكتريا لنتروباكتر (Pfander and Alexander , 1972) .

هـ- ٥،٤،٢ - تي يحدث له تمثيل مرافق بواسطة الكائنات الدقيقة الأخرى .

و - ٤ - كلورو - ٥،٣ - دنيتروبنزيك أسيد يحدث له تمثيل مرافق لإنتاج ٢ - هيدروكسي موكونيك سيمي الذهب وهذا بدوره يحدث له معدنة بواسطة أنواع ستربتومايسيز .

في هذه الحالات فإن كائن منفرد يستطيع أن يحدث معدنة للوسيط الابتدائي والذي لا يتحصل عليه في المزرعة النقية ومن ثم فإن ناتج المجموع الأول ووسيط المجموع الثاني لا يتم الكشف عنهما في الطبيعة . مرحلتى التحول من حيث التأثير تكمل مسارات التمثيل الهدمي والتكامل هنا معناه أنها تكمل ما هو موجود من بتابع الهدم - مسارات الهدم التكاملية هذه قد تحدث بواسطة الهندسة الوراثية للحصول على الكائنات القادرة على معدنة الجزء الأصلي . هذا قد يجرى بواسطة نقل الجينات في نوع واحد بحيث تصبح خلاياه محتوية على الإنزيمات التي تقوم بتتابع الهدم الابتدائي وكذلك الإنزيمات التي تسمح للكائن بمعدنة ونمو منتجات التمثيل المرافق المتتابعة .

المركب الكيميائي الذي يحدث له تمثيل تصادفي عند تركيز معين قد تحدث له معدنة في نفس البيئة عند تركيز آخر أو قد يحدث له تمثيل مقارن في بيئة ما وتحدث له معدنة في بيئة أخرى . كمثال فإن IPC يحدث له تمثيل تصادفي عند تركيز واحد مللجم / لتر ولكنه يتمعدن عند تركيز ٠،٤ ميكروجرام / لتر في ماء البحيرة ومبيد المونوبرون يحدث له تمثيل مرافق بوضوح إلى ٤ - كلورواثيلين عند تركيز ١٠ مللجم / لتر ولكنه يتمعدن عند تركيز ١٠ ميكروجرام / لتر في اللقمامة . الكلوروبنزيلات يحدث له تمثيل مقارن في العينات من عمود الماء للبحيرات ولكنه يتمعدن في وجود الكائنات الدقيقة لرواسب المياه العذبة (Wang et al., 1984 , 1985) . لذلك يجب اتخاذ الحيطة والحذر عند التنبؤ بأن التمثيل المقارن سوف يحدث عند تركيزات أو في بيئات بخلاف تلك التي اختبرت .



شكل (١٠-٥) : التحويلات التي تتضمن التمثيل المرافق بواسطة أحد الأنواع متنوعة بالمعدنة لمنتجات التمثيل المرافق بواسطة النوع الثاني .

حركات التمثيل المقارن لاقت اهتمام قليل . إذا كانت المجاميع الميكروبية لا تنمو ولا تنحصر وكان تركيز الوسيط للتمثيل المرافق أقل من Km للكائنات النشيطة ومن المحتمل أن التحويل يكون من المرتبة الأولى . تحول البروبانكول قد يتبع المرتبة الأولى أو المرتبة صفر في ماء البحيرة أو القمامة . في المفاعل الحيوي للبيوفيلم الذي حقن بالبكتريا المؤكسدة للميثان فإن التمثيل المرافق للمركب TCE و ١,١,١ - تريكلوروإيثان وسيس وترانس - ٢,١ - دايكلوروإثيلين من المرتبة الأولى عند تركيزات أعلى من ١ مللجم / لتر . هذا ولو أنه في البيئات التي يكون فيها التحول بطيء فإن مصدر الكربون اللازم للنمو قد يستنزف ومن ثم فإن نظم الحركة قد تتغير مع الوقت . لقد تم وضع وتطوير نماذج للتمثيل المرافق بواسطة المجاميع النامية وغير النامية (Griddle, 1993)

بسبب أن التمثيل المرافق يؤدي عادة إلى تدهور أو هدم بطيء للوسيط حدث اهتمام لتحفيز معدل الهدم . تنشيط هذه الأنشطة ذات أهمية خاصة إذا كان الوسيط سام للإنسان والمحاصيل الزراعية أو الأنواع من الكائنات الحية في النظم البيئية الطبيعية . إضافة عدد من المركبات العضوية إلى التربة أو القمامة يحفز معدل التمثيل المقارن للدبت وعدد من المركبات العطرية للكلورينية والأحماض الدهنية للكلورينية ولكن الاستجابات لهذه الإضافات لا يمكن التنبؤ بها . لم يعرف بوجود علاقة بين مسارات التمثيل المشتركة في هدم الوسيط المعدن المضاف والمركب الذي حدث له تمثيل مقارن في هذه الدراسات . في الحالات التي يحدث فيها تنشيط فإن الفائدة قد تتأتى من زيادة غير متوقعة في الكتلة الحيوية للكائنات الدقيقة حيث أن بعضاً منها قد يقوم بالتمثيل المقارن تصادفياً للمركب محل الاهتمام .

هناك اقتراب بديل يتمثل في إضافة مركبات معدنة تشابه في التركيب المركب المرغوب تحفيز تمثيله المرافق . هذا مع فرضية أن الكائنات الدقيقة التي تنمو على المركب المعدن يحوي إنزيمات تحول الجزئ النظير وهو الذي يحدث له تمثيل مقارن . هذه الكتلة الحيوية الأكبر فيها كثير من الإنزيم الهادم عما هو موجود في الماء غير المضاف أو التربة . هذه الطريقة من إغناء النظير Analogue enrichment استخدمت لتحفيز التمثيل المرافق لمركبات PCB's عن طريق إضافة البيفينيل . البيفينيل غير الكلوريني تم اختياره كى يضاف إلى التربة حيث أنه قابل للمعدنة وغير سام وعمل كمصدر للكربون للكائنات الدقيقة القادرة على التمثيل المقارن لمركبات PCB's . لقد استخدم اقتراب مشابه لتحفيز التمثيل المرافق للترايكلوروميثيل بنزوات بواسطة إضافة البنزوات لإحلالية الاكليل وتمثيل ٤,٢ - دايكلوروإثيلين في التربة بواسطة إضافة الأنيلين .

إنماء النطق أسلوب يشابه الوسائل العادية لعزل البكتريا التي تقوم بالتمثيل المرافق للمركب . المزرعة الغنية تحتوي على مصدر كربون يعضد النمو كما أن المزروع النقية المتحصل عليها تقوم كذلك بالتمثيل المرافق للمركبات المرتبطة من حيث التركيب التي تعضد النمو . كمثال فإن البكتريا التي عزلت على دايغويل ميثان وتحتوي الإنزيمات التي تهدم فإنها تقوم بالتمثيل المرافق دايغويل ميثان الكلوريني العديد من المركبات الأخيرة لا تعضد النمو .

REFERENCES

- Adriaens, P., Kohler, H.-P.E., Kohler, Staub, D., and Focht, D.D., *Appl. Environ. Microbial*, 55, 887-892 (1989).
- Alexander, M., in "Agriculture and the Quality of Our Environment" (N.C. Brady, ed.), p. 331-342. American Association for the Advancement of Science, Washington, DC, 1967.
- Arcangeli, J.P., and Arvin, E., *Biodegradation* 6, 29-38 (1995).
- Arvin, E., *Water Res.* 25, 873-881 (1991).
- Bartholomew, G.W., and Alexander, M., *Environ. Sci. Technol.* 16, 301-302 (1982).
- Barug, D., *Chemosphere* 10, 1145-1154 (1981).
- Bauer, S.R., Wood, E.M., and Traxler, R.W., *Int. Biodeterior. Bull.* 15, 53-56 (1979).
- Clarke, K.F., Callely, A.G., Livingstone, A., and Fewson, C.A., *Biochem. Biophys. Acta* 404, 169-179 (1979).
- Criddle, C.S., *Biotechnol. Bioeng.* 41, 1048-1056 (1993).
- Dalton, H., and Sterling, D.I., *Philos. Trans. R. Soc. Lond., Ser. B* 207, 481-495 (1982).
- Delgado, A., Wubbolts, M.G., Abril, M.A., and Ramos, J.L., *Appl. Environ. Microbiol.* 58, 415-417 (1992).
- Ely, R.L., Hyman, M.R., Arp, D.J., Guenther, R.B., and Williamson, K.J., *Biotechnol. Bioeng.* 46, 232-245 (1995a).

- Ely, R.L., Williamson, K.J., Guenther, R.B., Hyman, M.R., and Arp, D.J., *Biotechnol. Bioeng.* 46, 218-231 (1995b).
- Ensign, S.A., Hyman, M.R., and Arp, D.J., *Appl. Environ. Microbiol.* 58, 3038-3046 (1992).
- Fathepure, B.Z., and Boyd, S.A., *Appl. Environ. Microbiol.* 54, 2976-2980 (1988).
- Fournier, J.C., Coddaccioni, P., and Soulas, G., *Chemosphere* 10, 977-984 (1981).
- Furukawa, K., Matsumura, and Tonomura, K., *Agric. Biol. Chem.* 42, 543-548 (1978).
- Goldman, P., Milne, G.W.A., and Keister, D.B., *J. Biol. Chem.* 243, 428-434 (1968).
- Golovleva, I. A., Golovlev, E.L., Zyakun, A.M., Shurukhin, Y.V., and Finkelshtein, Z.I., *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Biol.* 1, 44-51 (1978).
- Haber, C.M., Allen, L.N., Zhao, S., and Hanson, R.S., *Science* 221, 1147-1153 (1983).
- Hill, G.A., Milne, B.J., and Nawrocki, P.A., *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 46, 163-168 (1996).
- Horvath, R.S., *Bacteriol. Rev.* 36, 146-155 (1972).
- Jacobson, S.N., and Alexander, M., *Appl. Environ. Microbiol.* 42, 1062-1066 (1981).
- Jamison, V.W., Raymond, R.L., and Hudson, J.O., *Dev. Ind. Microbiol.* 12, 99-105 (1971).
- Keener, W.K., and Arp, D.J., *Appl. Environ. Microbiol.* 60, 1914-1920 (1994).
- Knackmuss, H.J., in *Microbial Degradation of Xenobiotics and Recalcitrant Compounds*, (T. Leisinger, A.M. Cook, R. Hutter, and J. Nuesch, eds.), pp. 189-212. Academic Press, New York, 1981.

- Knackmuiss, H.J., and Hellwig, M., Arch. Microbiol. 117, 1-7 (1978).
- Leadbetter, E.R., and Foster, J.W.S., Arch. Biochem. Biophys. 82, 491-492 (1959).
- Lee, K., and Gibson, D.T., Appl. Environ. Microbiol. 62, 3101-3106 (1996).
- Liu, D., Maguire, R.J., Pacepavicius, G., and Dutka, B.J., Environ. Toxicol. Water qual. 6, 85-85 (1991).
- Malashenko, Y.R., Romanovskaya, V.A., Sokolov, I.G., and Kryshab, T.P., Mikrobiologiya 45, 1105-1107 (1976).
- Munnecke, D.M., Appl. Environ. Microbiol. 32, 7-13 (1976).
- Nelson, M.J.K., Montgomery, S.O., and Pritchard, P.H., Appl. Environ. Microbiol. 54, 604-606 (1988).
- Novick, N.J., and Alexander, M., Appl. Environ. Microbiol. 49, 737-743 (1985).
- Oldenhuis, R., Vink, R.L.J.M., Janssen, D.B., and Witholt, B., Appl. Environ. Microbiol. 55, 2819-2826 (1989).
- Pfaender, F.K., and Alexander, M.J. Agric. Food Chem. 21, 397-399 (1973).
- Rasche, M.E., Hyman, M.R., and Arp, D.J., Appl. Environ. Microbiol. 57, 2986-2994 (1991).
- Rosenberg, A., and Alexander, M., J. Agric. Food Chem. 28, 297-302 (1980).
- Sakai, T., and Jun. H.K., J. Ferment. Technol. 56, 257-265 (1978).
- Smith, A.E., and Phillips, D.V., Agron. J. 67, 347-349 (1975).
- Taylor, B.F., Hearn, W.L., and Pincus, S., Arch. Microbiol. 122, 301-306 (1979).
- Wang, Y.S., Madsen, E.L., and Alexander, M., J. Agric. Food Chem. 33, 495-499 (1985).
- You, I.S., and Bartha, R., Appl. Environ. Microbiol. 44, 678-681 (1982).

الباب السادس

تأثير التركيب الكيميائي للملوثات والعوامل البيئية على الانهيار الحيوي

أولاً : تأثير التركيب الكيميائي على الانهيار الحيوي للملوثات

هناك العديد من الأسباب العملية تؤكد الحاجة للتنبؤ بما إذا كان المركب الخاص سينهار حيويًا وإذا كان ذلك سيحدث ما هي المركبات التي سوف تنتج؟ . في البداية فإنه عند تطوير المركبات الجديدة للاستخدام الصناعي يكون من الأهمية معرفة ما إذا كان المركب أو قسم الكيمائيات سوف يظل ثابتًا أو يتحول إلى منتجات سامة في الطبيعة وما إذا كان هناك مشاكل صحية أو بيئية لها . تطبيق وتقييم فاعلية الكيمائيات للأغراض المستهدفة وتقويم توكسكولوجيا مركباتها من الأمور المكلفة ومن ثم يقوم الباحث في الصناعة تجنب تكاليف هذه الأنشطة المختلفة إذا كانت المادة محل التطوير سوف تظل كافية أو تتحول إلى مواد بسيطة غير مرغوبة . السبب الثاني في أنه في سبيل البحث عن أقل التكاليف والبحث عن الوسائل التي تقلل من الكيمائيات ذات المشاكل فإن مدير الموقع الملوث يميل إلى التأكيد بشكل عقائلي أن المعالجة الحيوية سوف تفعل وأن التنظيف بواسطة التكنولوجيا غير المكلفة نسبيًا سوف تسفر في النهاية عن وجود منتجات غير سامة فقط وإذا لم يتحقق ذلك يجب استخدام تكنولوجيات أكثر تكلفة . السبب الثالث يتمثل في أنه في الدول التي فيها ضرورة الحصول على موافقات من الوكالات التشريعية مثل الإنتاج التجارى للكيمائيات الجديدة خاصة تلك الكيمائيات التي ستدخل التربة في النهاية وكذلك الماء والقمامة أو المواد الصلبة تحت الماء ويكون اتخاذ القرارات من الصعوبة إذا لم يكن في الإمكان تقرير ما إذا كان المركب محل الاهتمام ثابتًا أو ما إذا كان سيتحول إلى سموم قد تمثل خطورة على الإنسان والنباتات . هذه التنبؤات صعبة بسبب ملايين المركبات العضوية المعروفة والعديد من أقسام الكيمائيات المختلفة ونقص الاهتمام في مجالات الميكروبيولوجي والكيمياء الحيوية والتوكسكولوجي لجميع أو القليل من أقسام هذه الكيمائيات .

التنبؤ بما إذا كان المركب قابل للانهيار الحيوي Biodegradable ليس كما هو الحال كما التنبؤ بأنه سوف يهدم أو ينهار حيويًا Biodegraded . مع المركب الذي يمكن أن يمثل بواسطة الكائنات الدقيقة وحتى يتحول واقعياً فإن الكائنات الدقيقة يجب أن توجد عند الموقع وتتطلب مغذيات غير عضوية (ومن الممكن عوامل النمو) أن تكون موجودة كذلك ويجب أن يكون المركب في صورة قابلة للانهيار الحيوي (كما في الامتصاص ، العزل أو يوجد في NAPL والتي تحتفظ به في صورة غير ميسرة) كما يجب ألا يوجد

في الموقع مواد سامة ضارة بنمو ونشاط الميكروبات كما يجب أن يكون التركيز أعلى من المستوى الحرج إذا كان هذا الجزء يعمل بواسطة مجاميع الميكروبات التي تستخدم كمصدر للكربون والطلاقة .

بعد وقت قصير من بداية الاستخدام للعريض للمبيدات والمنظفات ثم التمييز بأن أفراد من الأقسام الفردية للمركبات العضوية ذات فترات مختلفة بوضوح في الثبات في الأراضي والماء . ففى العديد من الحالات وجد أن إجراء تحويل طفيف في تركيب الجزء يجعله أكثر أو أقل حساسية للتحطيم في هذه البيئات وبسبب أنه تأكد بالدليل في تزامن مع هذا الاستنتاج أن المركب ذات فترات الحياة القصيرة يتحطم بفعل الميكروبات فقد توصل لاستنتاج أن هذه التغيرات البسيطة في تركيب المركب الكيميائي غيرت من ملائمة الجزئيات كمواد وسيطة للنمو والتمثيل بواسطة مجتمعات الكائنات الدقيقة الموجودة، من التغير البسيط في الجزء كمثال إحلال ذرة أو مكون حلالي مكان الآخر مما يجعل الجزء أكثر أو أقل حساسية للتمثيل الميكروبي . بسبب الأهمية الاقتصادية الكبيرة لهذه المبيدات والمواد النشطة سطحياً وطبيعة النمو مع مساهمتها للانهيال البيئي إذا كانت ثابتة ثم توجيه جهود كبيرة لمعرفة ووضع الملاحق التركيبية التي تتحكم في ملائمة هذه للكيميائيات للانهيال الميكروبي . من ذلك الوقت أجريت الدراسات على مدى واسع من الأقسام الكيميائية الأخرى بما فيها الجزئيات التي لها استخدامات مختلفة والتي تتمتع بكثير من الدراسات المرجعية التي توضح العلاقة بين التركيب والانهيال الحيوى .

اختيار المركبات لهذه الدراسات نالها ما استهدف وضع تعميم أو أساسيات علمية لتحديد الميكانيكيات ولكنها ركزت على حاجة الصناعة . لذلك ظهرت قاعدة معلومات كبيرة عن بعض المبيدات والمواد ذات النشاط السطحي التي تمثل المكونات الكبرى للمنظفات عديدة ومتعددة الاستخدامات ولكن تم دراسة عدد محدود فقط من المركبات التي تتبع الأقسام الأخرى . نتيجة لهذا الوضع فإن أنواع المركبات التي يجب اختيارها لعمل تعميم عريض ومفيد لم تختبر وأن العموميات التي كانت ممكنة مازالت قليلة في العدد .

فى كلا الصناعتان (المبيدات والمواد ذات النشاط السطحي) تم الاهتمام فى البداية بالعلاقة بين التركيب الكيميائى والانهيال الحيوى وكان السبب الضاغط لإجراء للبحوث يتمثل فى إحلال الكيميائيات الأكثر ثباتاً بمركبات جديدة ولكنه بجزئيات مشابهة من حيث التركيب والتي يكون من السهل تمثيلها . لقد تعالى صراخ العامة ضد المواد ذات النشاط السطحي التى تظل ثابتة لفترات طويلة فى الماء والأخذ فى الاعتبار التتابعات البيئية والصحية للمبيدات الثابتة المحفزة للصناعة وفى العديد من الحالات تبحت وتحث الوكالات التشريعية الحكومية على الإحلال . استمرار استخدام هذه الأقسام من الكيميائيات تعرضت للتهديد بسبب طول بقائها فى المياه والأرضى وهذا الدورام يرتبط بوجه خاص مع خصائص الجزئيات التي تجعلها أقل ملائمة للتمثيل الميكروبي والنمو . الإحلال بمركبات

جديدة شهادة عرفان بنجاح البحوث في سبيل الحصول على مركبات قابلة للانتهيار وبسهولة .

الاقترب لإيجاد الاحالات القابلة للانتهيار الحيوى للثبات ولكن المركبات الفعالة تبقى محل تجريب قابل للصواب والخطأ . هذه الاقترابات تحت مظلة التجريب والخطأ تعتبر من خصائص البحث الصناعى الذى يركز على المبيدات والمواد ذات الجنب السطحى وبانيات المنظفات التى تصاحب المواد ذات النشاط السطحى والبوليمرات وغيرها من اقسام المواد . الاقتراب الأكثر ملائمة ونجاحا يعتمد على الأساسيات التى تفسر العلاقات بين التركيب والانتهيار الحيوى . من سوء الطالع أن قاعدة المعلومات لوضع علاقات ذات معنى مازالت قليلة . فى هذا المقام سوف نتناول تخصصية الكائنات الدقيقة للمواد الوسيطة والتخصصية ترتبط فى جزء كبير مع تخصصية الإنزيمات فى تحفيز بعض انواع التفاعلات الكيميائية فقط . كل إنزيم مفيد لإجراء نوع مفرد من التفاعلات على مدى ضيق وغير متوقع فى الغالب من المواد الوسيطة ذات التراكيب المتشابهة جدا .

التعميمات Generalizations

فى الوقت الحالى يمكن وضع قليل من التعميمات عن تأثير التركيب على الانتهيار الحيوى وكذلك فإن الاستثناءات عن هذه التعميمات الموجودة أو لية تعميمات أخرى والتي وضعت عديدة أيضا . هناك أسباب عديدة ذكرت للقليل من التعميمات والعديد من الاستثناءات منها :

أ - الكائنات الدقيقة المختلفة توجد فى بيئات غير متشابهة وتطور نوع واحد من الكائنات قد يودى إلى هدم أو انهيار مجموعة من الكيمائيات المرتبطة كيميائيا فى البيئة الأولى ولكن وبسبب تضاعف وتكاثر الكائنات الأخرى فى موطن مختلف فإن مجموعة أخرى من المركبات قد تتحطم فى البيئة الثانية .

ب - الملامح التركيبية للوسائط العضوية فى الغالب تغير من تيسرها للكائنات الدقيقة (كما فى حالة الامتصاص أو التوزيع فى NAPL) ومن ثم فإن الجزئيات ذات التركيب المعين قد يسهل هدمه فى البيئات التى يكون متاحا فيها بحرية ولكنه سوف يظل ثابتا حينما يكون تيسره الحيوى قليل .

ج- فى هذه الحالات والتي يحدث فيها فترة أقلمة ممتدة لوقت طويل قبل الكشف عن الانتهيار الحيوى يكون من المعتدل أن مجموع متميز من الكائنات الدقيقة يظهر لغرض الانتهيار الحيوى وهذه المجاميع التى تظهر نتيجة للأقلمة قد لا تكون هى نفسها فى البيئات غير المتشابهة .

د - الخصائص الطبيعية أو الكيميائية للبيئتين مختلفة كثيراً وكمثال فإنه بسبب أن أحدهما هوائي والأخرى لا هوائية أو أحدهما يكون عند درجة حموضة منخفضة والأخر عند درجة حموضة متعادلة ، وأن المجموع الذي كان يفترض أنه سائد في التحول لا يكون في الغالب مختلفاً ولكن يعتمد على إنزيمات مختلفة . هذه الإنزيمات غير المتشابهة تعمل على أفراد مختلفة من المجاميع التي لها تركيب كيميائية مرتبطة .

القليل من هذه الصعوبات تم الإشارة إليها في الدراسات في المزارع الفردية من أنواع البكتريا . البحوث التي أجريت على العديد من الكائنات القادرة على استخدام نفس الوسيط العضوي كمصدر للكربون اللازم للنمو أظهرت أنها يمكن أن تتضاعف باستخدام التمثيل المرافق لمدى مختلف من الكيميائيات من نفس قسم الوسائط . بعض الجزئيات تمثل بواسطة نوع واحد وليس بالنوع الثاني والكائن الثاني سوف يستخدم قليل وليس الآخرين الذين يعدون للنمو أو التمثيل للنوع الأول . لقد أكدت هذه البحوث على كفاءة الهدم لمزلة ما وقدمت إجابات أكثر دقة عن تأثير التركيب الكيميائي على الاستخدامات الميكروبية عما تحصل عليه من دراسات للبيئات الطبيعية التي تحتوى على أنواع عديدة ذات جهد هدمي غير متشابه . ولو أن التعميم المشتق من الدراسات على الكائنات الدقيقة المنفردة تعاني من حقيقة أنها قد لا تستخدم في البيئة التي لا يوجد فيها النوع أو الأنواع المختبرة وحيث المجموع مع المدى المختلف للوسائط يفترض سيادتها في عملية انهيار حيوى خاصة الكائنات الفردية لها خصائص فسيولوجية وتمثيل هدمي وهذه الخاصية الهدمية قد لا ترتبط بالمقاومة الفعلية للكيميائيات ضد الانهيار الحيوى . بسبب أن السلالات والأنواع والأجناس الميكروبية لها إنزيمات ذات تخصصية غير متشابهة للوسيط ومن المحتمل في أن تكون مختلفة في نفاذية الخلايا يكون من الصعوبة بمكان وضع تعميم كما في الكيمياء والتي فيها يكون معروف دور التركيب على النشاط الكيميائي . في الوقت الحالى يمكن التعلل وفرضية أن الحساسية للانهيار الحيوى ما هى إلا إسهام لقسم الكيميائيات فى نظام بيئى خاص مع متغيرات بيئية ذات اهتمام خاص بما فيها حالة أو وضع الأكسجين وكذلك الجهد البيوكيميائي للمجتمع الموجود وليس النوع المنفرد فقط وكل هذا فى حاجة للتقييم .

الصعوبة فى وضع وعمل تعميمات تأكدت على وجه الخصوص فيما بين الكيميائيات ذات الثبات العالى وبعد فترة أقلمة طويلة تختفى فجأة . فى هذه الحالات فإنه من المحتمل لا يوجد كائن يستطيع من البداية أن ينمو بسرعة على المركب . هذا ولو أنه بعد بعض الوقت يصبح الكائن النادر الوجود سائداً أو تحدث تغيرات وراثية فى واحد من الأنواع الأصلية من تلك التي تستطيع عمل تمثيل للمركب الكيميائي . وبذلك تقوم المجاميع التي نمت حديثاً فى العمل على مدى واسع من الكيميائيات والتي ظهرت ثابتة فى الاختبارات فى البيئة الأصلية .

أسباب الثبات Reasons for persistence

لقد ظهرت الحياة على الأرض منذ مئات الملايين من السنين كما أن الكيمياء الحيوية للكائنات الحية نشأت بطرق محدودة العدد . مقارنات الحفريات القديمة مع الكائنات الحديثة تشير إلى أن كيمياء الخلايا لم تتغير بشكل خطير مما أدى إلى الاقتراح بأن بعض التفاعلات التي لا حصر لها فقط وهي في الغالب جزئيات عضوية ثبتت ضرورة اشتراكها في عملية التمثيل . النواتج من عمليات التمثيل البنائي أو ربما الهدمي تكون قليلة في العدد. العديد من التفاعلات الكيميائية تعتبر غريبة على الكائنات الدقيقة والراقية . جميع تفاعلات التمثيل الهدمي التي تميز الخلايا الحية تتوقف على الأساسيات الكيميائية ولكن وبسبب للتفاعلات القليلة التي يمكن أن تساعد أو تحفز بواسطة الإنزيمات التي تظهر خلال عملية الكيمياء الحيوية وكذلك الإنزيمات المعقدة جداً كعوامل مساعدة والكائنات الدقيقة كبرينات متكاملة للمواد للمساعدة ومن ثم فإن التفاعلات التي تؤثر عليها الكائنات الدقيقة قد لا تكون مثل ما هو متوقع بناء على الأساسيات الكيميائية التي وضعت لنفس الجزئيات العضوية والتي يحدث فيها تغير بواسطة الوسائل غير الحيوية .

إذا أخذ في الاعتبار القليل من مسارات التمثيل الهدمي التي تميز الخلايا الميكروبية لا يكون مستغرباً أن المركب الكيميائي العضوي الذي لا ينتج من التخليق الحيوي والذي يسمى أحياناً المركب الغريب Xenobiotic سوف ينهار إلى درجة محسوسة فقط إذا كان الإنزيم أو النظام الإنزيمي الموجود قادراً على تحفيز تحوله إلى منتج يعتبر مادة بسيطة أو بسيط لواحدة من هذه المسارات (على العكس فإن المركب الكيميائي قد يتحول بدرجة بسيطة كما هو الحال مع التمثيل المرافق ولكن واحد أو قليل من الإنزيمات القليلة المشتركة تحول الوسيط إلى منتج به العديد من ملامح الجزء الأصلي) . كلما كبر الاختلاف في تركيب المادة الغريبة عن مكونات الكائنات الحية أو كلما قل المكون الاحلاسي في المادة الحية كلما قل حدوث الانهيار الحيوي المكثف أو حدث ببطء في التحول.

بالإضافة إلى ذلك فإنه إذا كانت جميع الكائنات الدقيقة قادرة على تمثيل المركب الكيميائي بواسطة واحد أو قليل من مسارات التمثيل المتشابهة فإن تحويل الجزء لجعله مختلفاً لحد ما عن المواد الوسيطة أو الوسائط الخاصة بهذه المسارات قد تمنع أو تبطل أو تؤثر بداية الانهيار الحيوي . إذا كان الجزء المحور أو المتغير سوف يحور إنزيميا لإنتاج الوسيط الطبيعي فإن الانهيار يحدث ويتقدم ولو أن العملية قد تكون بطيئة إذا كان الكائن الذي يحول المادة الغريبة لمادة وسطية طبيعية ينمو ببطء عندما يكون هذا الجزء مصدر للكربون . هذا ولو أن الانهيار الحيوي يتأكد فقط بعد فترة طويلة إذا :

أ - الكائن النقي الذي يستطيع تحويل المادة الغريبة موجوداً في البداية بكثافات خلوية منخفضة كما يجب أن يتضاعف قبل أن يحدث ويكشف عن فقد كبير في المركب الأصلي .

ب- الطفرة يجب أن تظهر .

ج- للكائن الذي يهدم المركب الكيميائي يقوم بهذا العمل بواسطة تجاهل التغير الذي يجعل المنتج الطبيعي في المادة الغريبة التي تعمل على جزء من الجزيء ولا تتأثر بهذا التغير .

المركبات العضوية التي تحدث لها معدنة قد تقاوم جزئياً أو كلياً حدوث المعدنة عن طريق إضافة مكون احلالي منفرد . هذه المكونات الاحلالية قد يطلق عليها " مركز المواد الغريبة Xenophores " وهذه هي الاحلالات غير الشائعة فسيولوجياً أو تلك بالأساس غير فسيولوجية . لذلك فإنه بسبب إضافة واحد من الاحلالات SO_2H , NO_2 , CL , CN , CF_3 أو Br إلى جزيئات عضوية بسيطة أو أحماض دهنية أو غيرها من الوسائط التي يسهل استخدامها تزيد من درجة المقاومة بشكل كبير ومن ثم تعتبر مراكز المواد الغريبة Xenophores . هذه المكونات الاحلالية منفردة لمعظم الكائنات ومن ثم فإن إزالتها لا تتأثر بواسطة العديد من الأنواع أو وجودها يحجب توظيف المسارات الشائعة الأخرى . أحياناً تعمل الاحلالات NH_2 , CH_3 , OH , OCH_3 تعمل كمراكز Xenophores . فى الغالب فإن انهيار المركبات العضوية ينشط بواسطة وجود $COOH$, OH أو الأميد أو الإستر أو مجموعة الأثيريد .

فى مسميات أخرى تطابق المكون الاحلالي الذي يضاف مع الجزيء يؤثر على نهياره الحيوى أو على الأقل معدنته . لقد تأكد ذلك بواسطة المخرجات المدونة فى الجدول (١-٦) لمجموعة من المركبات . المقاومة المرتبطة بوجود الهالوجينات و NO_2 منتشرة بشكل عريض ولكن القليل من المركبات التي تحتوى على مجاميع CN أو CF_3 هي التي اختبرت . تأثير المكون الاحلالي يتفاوت تبعاً لتركيبة بقية الجزيء وقد تأكد ذلك من أن بعض المركبات التي فيها NO_2 (مثل ٤- نيتروفينول) و SO_3H) مثل بعض المواد النشطة سطحياً (ومجاميع CN تهدم بسرعة .

جدول (٦-١) : المكونات الإحلاية التي يؤدي إضافتها إلى تبطيء الانهيار الحيوى الهوائى المكثف للمركبات العضوية

Test chemical	Substituent slowing degradation ^a	Test environment	Reference
Aniline	3-Br, 3-CH ₃ , 3-NO ₂ , 3-CN, 3-OCH ₃	Water	Paris and Wolfe (1987)
Aniline	4 - Cl	Soil	Suss et al., (1978)
Benzene	NO ₂ , SO ₃ H ^b	Soil suspension	Alexander and Lustigman (1966)
Benzoic acid	2-, 3-, or 4- NO ₂ , 2-, 3-, or 4-Cl	Wastewater	Haller (1978)
Cyanuric acid	NH ₂	Soil	Hauck and Stephenson (1964)
Diphenylmethane	3- CF ₃	Water	Saeger and Thompson (1980)
IPC	3 - Cl	Soil	Clark and Wright (1970)
Phenylacetic acid	4-NIO ₂ , 4- Cl	Soil suspension	Subba - Rao and Alexander (1977)
Pyridine	2-, 3-, or 4- NH ₂	Soil suspension	Sims and Somers (1986)
Pyridine	2-Cl ; 3-, or 4- OH	Soil suspension	Naik et al. (1972)
Valeric acid	3- CH ₃	Soil suspension	Hammond and Alexander (1972)

^aThe number designates the position of the substituent .

^bCompared to phenol.

وجود العديد من المراكز المؤثرة على الجزيء تجعله أقل ميلا للمادة الغريبة Xenobiotic والتي تتحول إلى مواد وسطية في مسارات التمثيل أو تؤدي إلى معدلات بطيئة في التحول ومن ثم تكون أكثر مقاومة للانهيار الحيوى . تقليديا فإن إضافة مركزين إحلايين سواء كانت متطابقة أو مختلفة إلى جزيء قابل للانهيار الحيوى تجعلها أقل ميلا للانهيار السريع أو تؤدي إلى ألفة طويلة الوقت قبل أن يتطور حجم كافى من المجموع وتسبب انهيار سريع . إضافة مركز ثالث سواء كان مشابه أو مختلف تجعل الجزيء أكثر مقاومة أو تؤدي إلى الحاجة أو يظهر الحاجة لفترة ألفة أطول للانهيار الحيوى . بعض الأمثلة التقليدية التي فيها تم إضافة المكونات الإحلاية CH₃, OH, NO₂, NH₂, CL موضحة في الجدول (٦-٢) . السمود الثالث يوضح ما إذا كان الجزيء يحدث له إحلال أحادى أو ثنائى أو ثلاثى بالمركز أو موضع الإحلال على الوسيط سهل الانهيار . هذا التأثير الإعلى بواسطة زيادة عدد الإحلالات قد لا يحدث تحت الظروف اللا هوائية وعلى الأقل ليس مع الكلوروفينولات وكذلك أحماض الكلوروفينوكسى Sufita et al., (1984) .

جدول (٦-٢) : تأثير امراز الإحلاية العديدة على الانهيار الحيوى الهوائى المكثف للمركبات المصنوية

Test chemical	Substi-tuent	Degradation rate	Test enaironment	Reference
Acetic acid	Cl	Mono > di > tri	Soil	Kaufman (1966)
Aniline	NH ₂	4- > 3,4 -	Soil	Suss et al., (1978)
Benzoic acid	Cl	Mono > 2,4 -	Sewage	DiGeronimo et al., (1979)
Benzoic acid	NO ₂	3-, 4- > 3,5-	Sewage	Hallas and Alexander (1983)
Cyanuric acid	NH ₂ ^a	Mono > di > tri	Soil	Hauck and Stephenson (1964)
Diphenylmetha ne	OH	4- > 4,4b-	Soil suspension	Subba - Rao and Alexander (1977)
Fatty acid	Cl	Mono > di	Sewage	Dias and Alexander (1971)
Fatty acid	CH ₃	Mono > di	Soil suspension	Hammond and Alexander (1972)
IPC	Cl ^b	4- > 2,4 - > 2,4,5-	Soil	Kaufman (1966)
Phenoxyacetic acid	Cl	2,4 - > 2,4,5-	Soil	Burger et al. (1962)
Propionic acid	Cl	2- > 2,2- > 2,3,3-	Soil	Kaufman (1966)
Pyridine	OH	Mono > di	Soil suspension	Sims and Sommers (1986)

^aNH₂ replaces the OH of cyanuric acid .

^bCl on the ring .

موضع المركز الاحلاى على الجزئ ذات تأثير كبير على الانهيار . عند بعض المواضع يحدث تأثير قليل وفي الأخرى قد تخفض بشكل كبير من معدل الاستغلال الميكروبى . بسبب أن البيئات المختلفة تحتوى على مجاميع من الكائنات الدقيقة غير متشابهة فإن التأثير على الانهيار الحيوى لموضع المكون الاحلاى قد لا تكون هي نفسها فى جميع المواضع . هذا موضع فى البيانات الموجودة فى الجدول (٦-٣) . والى تأكد منها أن المكون الإحلاى فى موضع واحد والذى قد يحفز الانهيار فى أحد البيئات وخفضها فى البيئة الأخرى . بالإضافة إلى ذلك فإن مركز واحد فى موضع معين على الجزئ قد يكون له تأثير مختلف عن الآخر فى نفس الموضع . لذلك فإن التعميم عن تأثير موضع المكونات الإحلاية لا يبدو أنه ينطبق على جميع البيئات . لذلك فإن التأثير يعتمد على خصائص المجاميع الخاصة والتي أدت إلى الاقتراح من مخرجات الدراسات بأن بعض البكتريا يسهل عليها هدم الدائى والثرأى والنترا والبيبتاكلور وفينولات وقد وجد كذلك أن مجاميع الكائنات الدقيقة فى معظم البيئات لا تعمل بسهولة على الفينولات عديدة

الكور . لذلك فإنه إذا كانت الظروف تلائم تطور المجموع الذى يتصرف بشكل غير تقليدى كما يحدث من الإضافات المتبعة لمركبات خاصة والمجاميع فى هذه البيئة سوف تعمل على هدم المركبات الإحلالية عند معدلات نمبية مختلفة عما هو الحال مع بعض البيئات الأخرى التى فيها نوع المجموع لا يكون ملائماً .

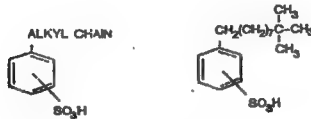
جدول (٦-٣) : تأثير موضع المكون الإحلالي على الانهيار الحيوى

Compound	Added substituent	Effect of substituent position on biodegradation		Environment	Reference
		Rapid	Slow		
Phenol	Cl	Not meta	Meta	Soil suspension	Alexander and Aleem (1961)
	Cl	Not meta	Meta	Soil	Baker and Mayfield (1980)
	Cl	2-, 3-	4-	Wastewater	Haller (1978)
	Cl	2-	4-	Soil	Boyd et al. (1983)
	Cl	2-	4-	Sludge	Mikesell and Boyd (1985)
Benzoic acid	Cl	3-	2,4-	Wastewater	Haller (1978)
	Cl	3,4-	2,4-	Sewage	DiGeronimo et al. (1979)
Aliphatic acid	Halog en	ω -	α -, β -	Sewage	Dias and Aexander (1971)
Phenol	CH ₃	2-	4-	Soil	Boyd et al. (1983)
	CH ₃	4-	3-, 2-	Soil	Smolenski and Sufita (1987)
Phenoxyalkanoic acid	Cl	4-	3-	Soil	Burger et al. (1962)
Aliphatic acid	Cl	4-	2-	Soil	Audus (1960)
	Phenoxy	ω -	α -	Soil	Burger et al. (1962)
Benzamide	Cl	3,6-	2,6-	Soil	Fourmier (1974)
Diphenylmethane	Cl	2,4-	2,5-	Sludge	Saegeer and Thompson (1980)

لقد تأكدت أدلة مبكرة وبشكل درامى وعلى نطاق واسع عن تأثير التركيب على الانهيار الحيوى عندما بدأ استخدالم المنظفات المخلفة على نطاق واسع . البحيرات والأنهار التى تم صرف مياه الغسيل فيها أظهرت فشل واضح للكائنات الدقيقة : لأنها تمت تغطيتها بالرغوى . الميب تمثل فى هذه المواد النشطة سطحيا المبكرة فى تجهيزات

المنظفات لم تهدم بسرعة . لقد تعالت صنّحات وصراخ العامة يطالبون رجالات الصناعة بالبحث فى أسباب ثبات هذه الكيمائيات وقد وجد الباحثون فى الصناعة وبسرعة ان التفرع العدي للميثيل على شق الألكيل للمادة ذات النشاط السطحي تخلق عقبات وصعوبات لمجاميع الكائنات التى تقوم بالمعدنة .

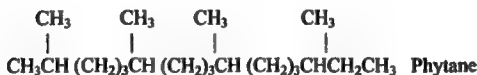
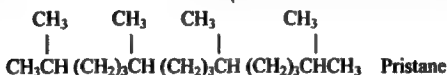
هذه المنظفات المبكرة كانت تحتوى على الكيل بنزين سلفونات (ABS's) كمكونات المركب ذات النشاط السطحي (الشكل ١-٦) . لقد كانتا السلفونات عند مواضع مختلفة على حلقة البنزين ولكن جزء الألكيل كان يحتوى بشكل متباين على العديد من أنواع الميثيل . هذا العدد الكبير من مجاميع الميثيل على شق الألكيل كان مسئولاً عن دوام ثبات المواد ذات النشاط السطحي فى المياه السطحية وفى منشآت معالجة القمامة . مجموعة ميثيل فردية فى العادة لها تأثير قليل أو غير ملحوظ بين الكيمائيات العديدة المستخدمة التى فيها سلاسل الكيل ذات أطوال مختلفة ولكن العديد من فروع الميثيل على جزء الألكيل تجعل الجزيء أقل ميلاً للانتهيار الحيوى . بالإضافة إلى ذلك إذا كانت مواد ABS's ذات مجموعة ميثيل على ذرة الكربون قبل الأخيرة مما يجعلها فى هيكل الكربون الرباعي (الشكل ١-٦) يظهر للمركب مقاومة واضحة . فى مواجهة الضغط العريض من العامة وضغط وتأثير جهات التشريع الحكومية سرعان ما وجد رجالات صناعة الصابون والمنظفات التراكيب المقاومة وليس هذا فقط بل قاموا بتقديم البدائل من الاحلات . هذه البدائل سهلة الانتشار لا تملك شقوق الكيل مع تفرعات عديدة من الميثيل ولكنها كانت خطية كما فى $[RCH_2CH_2(CH_3)CH_2CH_3]$ ولا تحتوى ذرات الكربون الرباعية والتى كانت متهمة فى إحداث هذا العيب (Swishur , Huddleston and Alred , 1967) (1967) .



شكل (١-٦) : ABS , ABS مع الكربون الرباعي

تفرع الميثيل يرتبط كذلك مع ثبات الايدروكربونات الأليفاتية والأحماض الأليفاتية والكحولات وغيرها من الكيمائيات . من بين الالكانات وهى تعتبر المكونات الكبرى للزيت فإن الجزيئات غير المتفرعة التى تكخل التربة والمياه فى العادة تتحطم بسهولة أكثر عن الالكانات التى فيها العديد من تفرعات الميثيل على السلسلة من بين الايدروكربونات

الأكثر مقاومة مركب الفينان عالية التفرع وثابت (, 1989 Bossert and Bartha , Jobson et al., 1974 , Kator , 1979) .



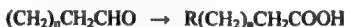
على نفس الموال فإن أحماض المونوالديكربوكسيليك بدون تفرعات المثل تتهاجر بسرعة بواسطة الكائنات الدقيقة في التربة . هذه الجزئيات لها التركيب الأتية :



هذا ولو أنه إذا تم استبدال ذرتي الأيدروجين على واحدة من كربون الميثيلين بآئينين من مجاميع المثل فإنها تغطي كربون رباعي ويحدث تأخير أو حجب واضح للمعدنة (Hammond and Alexander , 1972) في هذا المعدل فإن الكحولات الأليفاتية الخطية المستقيمة ذات التراكيب تتحكم بسرعة بفعل الميكروبات ولكن الكحولات التي فيها ذرات كربون رباعية تهاجم ببطء (Dias and Alexander , 1971) .

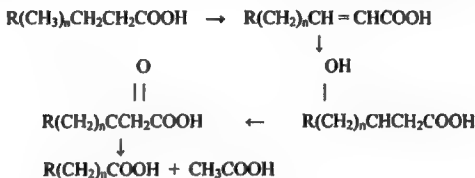


سبب تأثير التركيب على الانهيار الحيوي تم حسمه ومعرفته . الاكانات أو المركبات مثل ABS's ذات سلاسل الجانبية المحتوية على الأكسجين تمثل عادة لإعطاء أحماض الكربوكسيليك المقابلة .



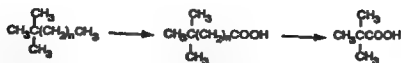
الكحولات عبارة عن مواد وسيطة في هذا التتابع والكحولات الأولية ذات السلاسل المستقيمة (الخطية) [$\text{R}(\text{CH}_2)_n - \text{CH}_2\text{CH} \times \text{H}_2\text{OH}$] في الطبيعة يبدو أنها تمثل نفس التتابع . حمض الكربوكسيليك [$\text{R}(\text{CH}_2)_n \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$] ينهار في تتابع يعرف الأكسدة - بيتا . هذا التتابع مشهور التسمية بسبب أن ذرة الكربون بيتا β تتأكسد كما في الشكل (٦-٢) . حمض الكربوكسيليك الجديد الناتج يكون فيه ذرتي كربون أقل

من الحمض الاول ويعود للتمثيل في نفس النظام لإعطاء CH_3COOH وحمض الكربوكسيليك الثالث الذى فيه ذرتى كربون أقل عن الحمض السابق له . تتكرر هذه العملية حتى يتحول الجزء إلى أحماض كربوكسيلية بسيطة والتي يسهل أكسدتها . التفاعل داخل الخلية فى الحقيقة يتضمن المرافق الإنزيمى (A) ولكن المرافق الإنزيمى - الأحماض المعقد لم توجد خارج الخلية .



شكل (٦-٢) : المركبات التى تتكون فى الأكسدة بيتا

يجدر أن تأخذ فى الاعتبار ذرات الكربون ألفا وبيتا (α , β) فى هذا التتابع . فى مسار التحول فإنها تحمل H , OH أو D ولكنها لا تحمل تفرعات الميثيل . التحول الإنزيمى لا يتقدم إذا كانت مجموعة الميثيل موجودة . هذه ولو أن مجاميع الميثيل الفردية يمكن أن تزال إنزيميا . إذا كانت توجد مجموعتى ميثيل على أى من ذرات الكربون فإن أرجحية إزالتها تكون قليلة . هذه الإعاقة للأكسدة بيتا تفعل إذا كانت ذرة الكربون التى تحتوى على مجموعتى ميثيل (الكربون الرباعية) بالقرب من نهاية السلسلة سوء كانت COOH موجودة أو إذا كانت COOH سوف تتكون من CH_3 أو CH_2OH . ذرة الكربون الرباعية لا تحقق الإعاقة بداية إذا كانت على بعد أو مسافة ما من نهاية السلسلة . تحت هذه الظروف فإن السلسلة تقصر وحتى يؤدي القصر إلى جعل COOH قريبة من ذرة الكربون الرباعية وعند هذه النقطة يصعب حدوث انهيار لاحق . هذه السلسلة القصيرة تحمل ذرة الكربون الرباعية تظل ثابتة (الشكل ٦-٣) . مع الوقت ولو أن هذه المركبات قد تتحطم وربما يكون ذلك بسبب نمو الكائنات الدقيقة التى تملك ميكانيكية مختلفة لهذه المركبات أو بواسطة أكسدة مجاميع الميثيل المرتبطة بذرة الكربون الرباعية .

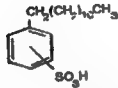
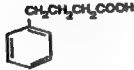
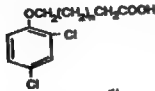


شكل (٦-٣) : تحول دليمثيل الكائنات وأحماض دليمثيل الكائنات إلى ترأى ميثيل أستيك أسيد (مرافق Pivalic acid)

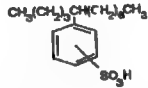
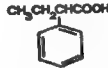
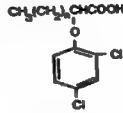
من التأثيرات الأخرى للتركيب على الانهيار الحيوى ما تأكد بين الجزئيات التى تحتوى شقوق عطرية والأكسول أو الأحماض الأليفاتية . هذا التأثير يرتبط بالمكان الذى ترتبط به جزء الأكسول أو الحمض الأليفاتى على حلقة البنزين . لذلك فإنه من بين مبيدات الحشائش من مجموعة فينوكسى الذى فيها لا يتأخر الانهيار الحيوى بسبب وجود الكلورين فى الوضع ميثا على الحلقة ويكون فقد السمية وفقد الجزىء الأصلى سريعاً إذا كان جزء الفينوكسى مرتبطاً بالآخر (الوضع - W) وليس α كربون الحامض الأليفاتى (Burger et al., 1962) الشكل (٦-٤) . على نفس المنوال فإن حامض ٤- فينيل بيوتيريك يسهل هدمه بواسطة الكائنات الدقيقة فى القمامة ولكن حامض ٢- فينيل بيوتيريك يقاوم الهدم (الشكل ٦-٤) . لقد تأكدت العلاقة مع مركبات ABS's التى لا يوجد فيها مجاميع متفرعة للميثيل وهذه هى المشبهات مع الفينيل المرتبطة بالقرب من شق الأكسول وهى تستحطم بسرعة عما هو الحال فى حالة ما إذا كان الارتباط مع الجزء المركزى من السلسلة . هذه الملاحظات تتوافق مع رؤية أن شق الفينيل أو الفينوكسى يحجب ويعطى الأكسدة بيتا كما أن الإعاقة بالقرب من مجموعة الكربوكسيل أو نهاية السلسلة تجعلها أكثر ميلاً لحجب هذا المسار . ولو أن نقطة ارتباط شق الأكسول مع الحلقة العطرية قد لا يكون لها تأثير فى بعض الأحيان (Larson , 1990) .

لقد تأكد بشكل واضح التأثير على الانهيار الحيوى لمركبات PAH's فى التربة . الأنترائين والفينانثرين والأسيتا فثيلين تحتوى على ثلاثة حلقات (وكذلك البيرين وجزء النتراسيكليك) وكذلك تهدم بمعدلات معقولة عندما يوجد الأوكسجين (الشكل ٦-٥) . على العكس فإنه فى مسطح الرمل المحروث يختفى الفينانثرين فى ٢٥٦ يوماً إلا أن الأنترائين والبيرين يظلان موجودين (Wilcox et al., 1996) . كقاعدة عامة فإن مركبات PAH's ذات الأربعة أو الخمسة حلقات ذات ثبات عالية .

RAPIDLY
DEGRADED

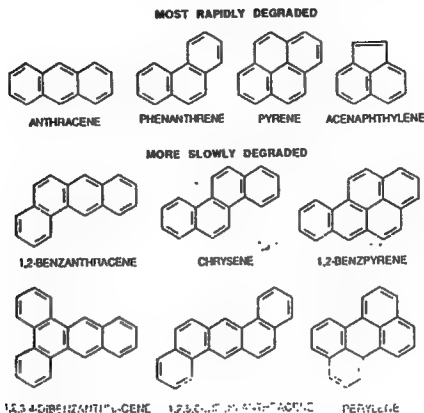


SLOWLY
DEGRADED



شكل (٦-٤): تأثير نقطة الربط للحلقة العطرية على الاكسجين أو الموضع الأليفاتي على
الانتهيار

تعميم العلاقة بين التركيب - الانتهيار الحيوي والتي يطلق عليها أحياناً SBR's في
البيئات الهوائية لا يبدو أنه قابل للتطبيق على البيئات اللا هوائية . كمثال فإن المخرجات
بأن المركب ٣- كلوروبنزوات ينهار ولا يحدث ذلك مع ٢- أو ٤- كلوروبنزوات وأن
المركب ٥,٤,٢ - ترايكلوروبنزوات يمثل ولا يحدث ذلك مع المونو والدايكلوروبنزوات
(De Weerd et al., 1986) وهي غير مشابهة كلية للنظم التي تحدث في المواطن
الهوائية . لقد لوحظت اختلافات مشابهة في العلاقات بين التركيب والانتهيار الحيوي خلال
تمثيل الفينولات والبنزوات والفينوكسي الكاينات في الحماة اللا هوائية من مخلفات
البلديات (Buisson et al, 1986) وفي الرواسب اللا هوائية (Genthner et al.,
1989) .



شكل (٥-٦) : المعدلات النسبية للانهيار الحيوي للأيدروكربونات عديدة العطرية في التربة (Bossert and Bartha , 1986)

هناك خصائص تركيبية أخرى ترتبط مع بطء المعالجة كقاعدة فإن قلة المعرفة عن قسم منفرد من الكيمائيات محدودة في العدد مما يجعل التعميم في منتهى الخطورة . ولو أنه قد أجريت دراسات عديدة في المزارع النقية ولكن ليس واضحا أى البيانات تصلح للتعميم للمجتمعات الميكروبية وأنها تعكس خصوصية أو حساسية نوع خاص من تلك التى تختبر . إذا أخذنا فى الاعتبار كمثال مجموعة من الكيمائيات المتناظرة أو المتماثلة (يرمز لها A , B , C , D , E , F) والتي تختلف قليلا من مركب لآخر ويفترض أن الأربعة أنواع التى توجد فى الطبيعة مع اختلافات متباينة فى قدرتها على استخدام مجموعة الكيمائيات المتناظرة كمصادر للكربون والطاقة للنمو بناء على عدم تشابه القدرات لاستخدام هذه المغذيات الفعالة فإن البيانات التى تحتوى واحد أو أكثر من هذه الأنواع لابد وأن تظهر نظم مختلفة للانهيار عند تقييم تأثير التركيب الكيميائى على مصير ومال المركب الكيميائى . بعض من هذه الإمكانات موضحة فى الجدول (٤-٦) حيث النوع الأول يمثل A فقط للنمو أما الثانى يستخدم A , B أو C والثالث ينمو على A أو D أما الرابع يستخدم D , C أو E كمغذيات للنمو . مخرجات هذه الأنشطة فى الطبيعة موضحة فى التذييل تحت الجدول (٤-٦) .

جدول (٦-٤) : الانهيار لسلاسل متناظرة من المركبات التي تعضد نمو الأنواع المختلفة

Species	Growth rate of species	Occurrence of species	Homoilogous compound supporting growth					
			A	B	C ^a	D	E	F
1	Rapid	Widerptead	+	-	-	-	-	-
2	Rapid	Rare	+	+	+	-	-	-
3	Slow	Widespread	+	-	-	+	-	-
4	Slow	Rare	-	-	+	+	+	.

^aA, always degraded rapidly; B, degraded rapidly but only in some environments; C, degraded rapidly slowly , or not at all; D, always degraded slowly ; E, degraded slowly but only in some environments , F, not degraded .

تعميم تأثير التركيب على الانهيار الحيوي في الغالب لا تستخدم مع تتبع النمو لمجموع منفرد قلل على تحطيم المشابه الأقل استعدادا للهدم أو فرد سلاسل المركبات المتناظرة . النشاط حينئذ يمثل للقدرة التمثيلية للكائن نادر الوجود وطيف الوسائط التي تعمل بواسطة هذا المجموع والتي تختلف عن المجتمع الميكروبي الأصلي . هذا يتأكد من مخرجات أنه بمجرد أن حزمة العينات من القمامة تصبح متاقمة للبنتاكلوروفينول فبن المجاميع التي تتضاعف خلال فترة الأقامة تكون قادرة على تمثيل الترابي والتتراكلوروفينولات وفي الطبيعة أو في البيئة التي لا توجد فيها الأقامة تصبح غالبية النبات .

التنبؤ بحدوث الانهيار الحيوي Predicting biodegradability

مع معرفة الحزمة الضخمة من الكيميائيات العضوية التي لها تأثيرات واهتمامات كبيرة من النواحي الايكولوجية والصحة العامة أجريت محاولات لوضع تصور عن أسباب تأثيرات التركيب على الانهيار . هذا الاستعراض والقصور مطلوب اوضع تصور عن إمكانية التنبؤ بمقدرة وما يحدث للكيميائيات السابقة التي لم تختبر . هذه القدرة على التنبؤ هامة جداً في :

أ - في الصناعة حيث أن الكيميائيات قد تخلق ليس كى تحقق الغرض الخاص الذي استهدفته الصناعة ولكن كى يكون دوامة في البيئة قصير نسبياً .

ب- للوكالات التشريعية الحكومية التي يجب أن تقرر ما إذا كان المركب الجديد ثابتاً أم لا قبل أن يقدم ويسوق تجارياً . حاجة الوكالات التشريعية لقدرات تنبؤ واضحة من منطق حقيقة أن أقل من ١% من أكثر من ٢٠٠ مركب جديد ترسل إلى وكالة حماية البيئة الأمريكية كل سنة للاستعراض التشريعي تحتوى على البيانات عن الانهيار الحيوي .

بالنسبة للمنتجات التجارية الجديدة التي تستخدم في البيئات الطبيعية سواء يقصد لو يعتمد وبدون قصد فإن هذه المعلوماتية هامة لتقييم التعرض المؤثر .

من أحد الاقترابات للتنبؤ بالانهيار الحيوى مايجري بناء على مواصفات الجزىء التى تشهد تشابه المركب الكيميائى تحت الاختبار مع الوسائط والمواد الوسيطة المعروفة فى مسارات التمثيل . الكيمياءيات التى لا تختلف لحد ملحوظ أو التى فيها مركز Xenophore منفرد يفترض أنها تنهار بسرعة معقولة . المركبات التى تختلف لحد كبير تكون أكثر ثباتاً ويفترض أن ذلك بسبب أنها تتحول إلى المواد الوسيطة ببطء بسبب الحاجة لإزميمات عديدة (توجد فقط فى أنواع نادرة) لتحويل الجزئيات المخلفة إلى منتجات طبيعية . هذا الاقتراب بيوكيميائى بسبب أنه يعتمد على المقارنات مع الخواص البيوكيميائية السابقة .

على العكس مع استخدام الأساسيات البيوكيميائية أو المناظرات للتنبؤ بالانهيار الحيوى فإن الاقترابات الأخرى تعتمد على الصفات الطبيعية والكيميائية للمركبات وملامحها التركيبية ومواصفات الجزئيات أو أجزاء التركيب . إذا ثبت أن هذه الاقترابات ذات فائدة فإن هذه الخصائص أو للملامح التركيبية يجب أن ترتبط مع البيانات الموجودة عن الانهيار الحيوى . معدلات أو القابلية للانهيار الحيوى وهى قد تنفذ فى التنبؤ بمعدلات اختفاء المركبات التى لم تختبر بعد .

من بين الخصائص التى اقترح استخدامها فى التنبؤ بالانهيار الحيوى هى الذوبان فى الماء ، الكثافة ، لو غاريتيم Log kow أو بعض صفات الكره للماء ، نقطة الانصهار ، نقطة الغليان ، الوزن الجزيئى والحجم الجزيئى . فى الدراسات الحديثة فإن بعض المواصفات التى استخدمت قطر رابطة فاندرفالس للاحلالالات الفردية . وحجم فاندرفالس للجزىء الأسمى الصحيح وثابت سحما هاميت ، ثابت التآين (PKa) والعزم ثنائى القطب طاقة المدارات الجزيئية الأعلى والأوطى والثوابت الالكترونية والكره للماء للمكونات الاحلاسية وكذلك فقد الموقع الفائق الحب للاكترونات وطول المكونات الاحلاية الأستيريمولية (Dearden and Cronin , 1996) .

لقد تم تصميم هذه الاقترابات للتنبؤ بالانهيار على الأقل نوعياً بناء على الصفات الكيميائية التى يمكن تقديرها تجريبياً أو من اعتبارات تركيب المركب . كمثال فإن معدلات الانهيار الحيوى لبعض المركبات ترتبط مع ثوابت المعدل للتحلل القلوى لها ولكن الانهيار الحيوى لمركبات ن - ميثيل أوريل كاربامات لا ترتبط بخصائصها للتحلل المائى اللا حيوى وحتى لو كانت خطوة التمثيل الابتدائى هى التحلل المائى للكاربامات (Pussemier et al., 1989) . معدلات الانهيار الحيوى اللا هوائى للمركبات العضوية الهالوجينية فى الرواسب ترتبط مع شدة رابطة الكربون - الهالوجينية التى تنكسر . هذا الحدد لا يثير الاستغراب لأن هذه هى الرابطة التى تنكسر فى الخطوة المحددة للمعدل فى

التحول الميكروبي . في حالة مركبات PAH's في مسطحات الرمال فإن الوفرة النسبية للعديد من المركبات عديدة الحلقات بعد ٢٥٦ يوما من الانهيار الحيوي كانت ترتبط بالأوزان الجزيئية لها والحجوم الجزيئية (Wilcox et al., 1996) . لقد استخدم كذلك اقتراب إسمهم المجموعة والتي تعنى تقسيم الجزيء إلى مجاميع وظيفية أو شرائح جزيئية والمعايير الالكترونية والاستراتيجية للجزيء (Denger et al., 1991) .

التنبؤ بالانهيار الحيوي ينسب كذلك على الطوبوغرافية الجزيئية والتي تتناول الخصائص التركيبية للجزيئات مثل الأشكال والحجوم لها ووجود التفرع وأنواع الارتباطات ذرة - ذرة . من النواحي الخاصة التي تثير الاهتمام في طوبوغرافية الجزيء هو الارتباط الجزيئية . هذه الارتباطات الجزيئية يمكن تفسيرها . من التركيب البنائي للمركب الكيميائي ويبدو أن استخدامها أظهر تشجيها لبعض أقسام المركبات . يبدو أن معدلات الانهيار ترتبط كذلك مع القطر روليط فلندرفالس (هذه صفة خاصة بالمكونات الإحلاية للمركب) للفينولات مع مكونات إحلاية عديدة في الوضع بارا (Peris et al., 1983 , 1982) والأنيولينات مع المكونات الإحلاية العديدة في الوضع ميتا (Paris and Wolfe , 1987) . معدل الانهيار للقيلوب من الكيمياتيات يرتبط كذلك بثابت مكون الإحلال لها ميت .

In face of the enormous number and variety of organic molecules that have yet to be tested , it must be admitted that predicting biodegradability among classes for which there are few precedents remains difficult . Nevertheless , models have been devised that have good predictive abilities for increasingly larger umbers of compounds , and these correctly classify the relative biodegradability of many compounds under aerobic conditions (Howard et al., 1991 : 1992) . As the data base grows and more generalizations and models appear ., it should be possible to better select structures that not only have efficacy for the purposes they were made but also degrade sufficiently rapidly to prevent untoward consequences .

REFERENCES

- Alexander, M., and Aleem, M.I.H., J. Agric. Food Chem. 9, 44-47 (1961).
Audus, L.J., in Herbicides and the Soil (E.K. Woodford and G.R. Sagar, eds), pp. 1-19. Blkackwell, Oxford. 1960.

- Bossert, I., and Bartha, R., in *Petroleum Microbiology*, (R.M. Atlas, ed.) pp. 435-473, Macmillan, New York, 1984.
- Burger, K., MacRae, I.C., and Alexander, M., *Sopil Sci. Soc. Am. Proc.* 26, 243-246 (1962).
- Catelani, D., Colombi, A., Sorlini, C., and Treccani, V., *Appl., Environ. Microbial.* 34, 351-354 (1977).
- Clark, C.G., and Wright, S.J.L., *Soil Biol. Biochem.* 2, 19-26 (1970).
- Damborsky, J., and Schultz, T.W., *Chemosphere* 34, 429-446 (1997).
- DiGeronimo, M.J., Nikaido, M., and Alexander, M., *Appl. Environ. Microbiol.* 37, 619-625 (1979).
- Etzel, J.E., and Kirsch, E.J., *Dev. Ind. Microbiol.* 16, 287-295 (1975).
- Fournier, J.C., *Chemosphere* 3, 77-82 (1974).
- Huddleston, R.L., and Allred, R.C., in *Soil Biochemistry*, (A.D. McLaren and G.H. Peterson, eds.), pp. 343-370 Dekker, New York, 1967.
- Johnson, A., McLaughlin, M., Cook, F., D., and Westlake, D.W.S., *Appl. Microbiol.* 27, 166-171 (1974).
- Kaufman, D.D., in *Pesticides and Their Effects on Soils and Water*, (M.E. Bloodworth, eds.) pp. 85-94 Soil Science Society of America, Madison, WI, 1966.
- Larson, R.J., *Environ Sci Technol.* 24, 1214-1216 (1990).
- McKinney, R.E., and Ieris, J.S., *Sewage Ind Wastes* 27, 728-735 (1955).
- Swisher, R.D., *Surfactant Biodegradat.* Dekker, New York, 1987.
- Utkin, I., Dalton, D.D., and Wiegel, J., *Appl. Environ. Microbiol.* 61, 346-351 (1995).

ثانياً : تأثيرات العوامل البيئية على الانهيار الحيوى

المجاميع الميكروبية التى تحطم الكيمائيات المخلقة تتعرض للعديد من العوامل الطبيعية والكيميائية والحيوية التى تؤثر على نموها ونشاطها وتواجدها كذلك البيئات التى تقوم فيها هذه الأنواع بوظائفها ودورها تختلف بشكل كبير جدا وهذه الاختلافات فى

الخصائص البيئية ذات تأثيرات واضحة على المجاميع التي تقطنها وعلى معدل التحولات البيوكيميائية وهويتها وثبات المنتجات من عملية الانهيار الحيوى .

التأثير الكبير لعوامل الموقع تكمن من الدراسات التي أظهرت أن مركب خاص ينهار حيويًا في العينات من بيئة واحدة وليس من الأخرى . كمثال فإنه وجد أن مركب TCE يمثل بواسطة الكائنات الدقيقة الموجودة في واحدة فقط من بين ٤٣ عينة من الماء والترربة (Nelson et al., 1986) ومركب ٤,٢ - د حدث له معدنة في العينات من الماء في الإنماء الغذائية Eutrophic (غنية في المغذيات غير العضوية) ولم يحدث ذلك في البحيرة محدودة التغذية Oligotrophic (فقيرة في المواد المغذية ، والمثيل باراثيون تحول في الرواسب وليس في العينات من عمود الماء في مصب النهر . Pritchard et al ., 1987) وقد حدثت معدنة لمركب IPC في العينات من بعض البحيرات فقط والانهيار اللا هوائى لبعض الفئالات والكلوروينزولات قد يحدث في حمأة هاضم الصرف وليس في مدافن السبلديات وفقد الهالوجين الاختزالى للمركبات العطرية قد يحدث في بعض حمأة الصرف ورواسب البرك والمناطق الصلبة تحت الماء تحت الظروف اللا هوائية (Gibson & Sufita, 1986) . فى بعض الأحيان فإن المركب قد تحدث له معدنة في واحدة من البيئات ولكنها تتعرض للتمثيل المقارن في موقع مختلف أو حتى تتجاهل تأثيرات درجة الحرارة ، يتحول في وقت معين ولا يحدث ذلك في وقت آخر من السنة . فى الغالب فإن أسباب الحدوث المؤقت أو غير العالمى لتتابع الانهيار الحيوى غير معروفة ، فى بعض الحالات فإن الحدوث العشوائى للانهيار الحيوى قد تكون نتيجة لوجود الكائنات الحية في بعض المواقع فقط ووجود المجاميع التي يصعب إرضائها والتي تتوفر لها متطلبات عامل النمو ليس في كل البيئات ، وجود التوكسينات ، تيسر الأكسجين أو تأثير الخصائص البيئية الأخرى التي تحفز أو تقيد أو تمنع الانهيار الحيوى . ليس ملائماً افتراض أن المركب ينهار حيويًا في بيئة واحدة Ipso facto سوف يتحول في بيئة أخرى .

يوجد كم هائل من المعلومات عن الأنشطة البيوكيميائية للبكتريا والفطريات النامية فى المزارع النقية مع تركيزات عالية من المواد الوسيطة في بيئة المعمل . لقد أدت هذه البحوث إلى خلق أساس لفهم تغذية ووراثية وكفاءة التمثيل الهدمى للكائنات الدقيقة . فى الطبيعة تتعرض البكتريا والفطريات لظروف متناهية الاختلاف . قد تعاني عدم كفاية الإمداد بالمغذيات الغير عضوية وندره عوامل النمو الضرورية ودرجات الحرارة والحموضة بقيم حتى أقصى ما يمكن تحمله والتوكسينات التي تؤخر نموها أو التي تؤدي إلى فقد الحيوية . هذه الميكروبات قد تستفيد من أنشطة الكائنات الدقيقة الأخرى أو تستهلك بواسطة الأنواع التي تستوطن نفس المأوى . عمل الاستقراءات بناء على الاختبارات المعملية مع المزارع النقية ووضع استنتاجات لما قد يحدث فى الطبيعة محفوف بالمخاطر

وعدم المصدقية . ليس المطلوب توفر معلوماتية عن خصائص أنواع الكائنات التي تقوم بالانهيار الحيوى فى الخارج *In vitro* فقط ولكن يجب فهم العوامل الموجودة فى الطبيعة والتي تحدد حدوث ومعدل ونواتج عملية الانهيار الحيوى .

العوامل اللا حيوية A biotic factors

كل سلاطة من الكائنات الدقيقة لها مدى من التحمل للعوامل الهامة ليكولوجيا (درجة الحرارة ، درجة الحموضة ، الملوحة) التي تؤثر على نموها ونشاطها . هذا المدى مرتب بالمستوى الأقصى الممكن تحمله ومع بعض الأنواع مستوى التحمل الأدنى . إذا كانت بيئة معينة تحتوى على أنواع عديدة قادرة على عمل تحول خاص فإن مدى التحمل يكون أوسع ففى الغالب عما هو الحال مع وجود نوع منفرد حيث يشتمل جميع حدود التحمل لجميع مجاميع الأنواع الموجودة . خارج مدى التحمل لجميع الكائنات القادرة على القيام بعملية الانهيار محل الاهتمام لا يحدث أى نشاط .

كجزء من الإمداد بالمواد المغذية والعوامل التي تتحكم فى التيسر الحيوى للمركبات العضوية فإن العوامل اللا حيوية الرئيسية التي تؤثر على التحولات الميكروبية هى الحرارة ودرجة الحموضة والرطوبة (فى حالة التربة) والملوحة فى بعض البيئات والتوكسينات والضغط للهيدروستاتيكي إذا كانت المركبات فى رواسب البحار العميقة أو عند مواقع عميقة تحت سطح التربة . الملوث العضوى الذى يتحطم بسرعة فى بيئة ما قد يظل ثابتا فى موقع آخر إذا كانت هذه العوامل تعجب أو تؤخر النشاط الميكروبي .

درجة الحرارة السائدة ذات أهمية متناهية . إذا كان المركب محل الاهتمام يوجد بالقرب من أسطح الأرضى والمياه فإن درجات الحرارة المنخفضة فى الشتاء وحتى فى الأوقات التي تسبق الشتاء مباشرة ترتبط فعليا وتقليديا مع قليل أو عدم الانهيار الحيوى للعديد من الوسائط العضوية . فى الأرضى المتجمدة فى الأجزاء الشمالية من أمريكا الشمالية وأوروبا وآسيا فإن الجزئيات العضوية تظل ثابتة لفترات طويلة . عندما ترتفع درجات الحرارة مع تغيير الموسم يزداد النشاط الميكروبي استجابة للظروف الأكثر ملائمة . درجة الاستجابة لأية زيادة أو نقصان فى درجة الحرارة تتفاوت مع المركب والبيئة والتي تعكس فيولوجية المجاميع الفردية للميكروبات عند الموقع . لدرجة كبيرة فإن التغيرات فى معدل الانهيار ترتبط بالموسم من السنة والتي تمثل تغيرات محسوسة فى درجات الحرارة . فى مناسبات معينة فإن الزيادة والنقصان فى النشاط مع ارتفاع أو انخفاض الحرارة قد لا تتأكد . هذا النقص فى الاستجابة للظروف الدافئة قد ترجع فى بعض الأحيان إلى عامل آخر أصبح محددا خلال الفترة الدافئة وكمثال فإن نقص الغذاء قد يحد بدرجة شديدة من انهيار بعض المواد مثل الزيت فى البحيرات . فى بعض الأوقات لا يحدث خفض فى النشاط فى شهور الشتاء بسبب أن عامل آخر غير الحرارة دخل المنظومة . لقد تأكد ذلك فى دراسة انهيار بستر ٤.٢ - د فى تيار الماء الجارى حيث

يزداد معدل التحول في الشتاء . المعدلات الكبيرة الشاذة في الشهور الباردة كانت من جراء تتابع سقوط الأوراق النباتية واستقرارها في المياه الجارية . سطح الأوراق يقيم مواقع وفيرة كي تستمرها الميكروبات ويحدث تعويض للكتلة الحيوية التي تآثرت وحدث لها ضرر من الماء البارد (Lewis et al , 1986) .

مع الحموضة أو القلوية للشاذة يحدث خفض في النشاط . مع قيم الحموضة المتوسطة يحدث الانهيار الحيوي بشكل أسرع . إذا كان الموجود في بيئة خاصة يحدث له تمثيل بواسطة مجموعة عريضة ومتنوعة من الكائنات الحية فإن مدى قيم درجة الحرارة التي عندها يحدث الانهيار يكون أوسع عما هو الحال إذا كان نوع واحد هو الذي يقوم بعملية التحول . بعيداً عن المبيدات فإن تأثير درجة الحموضة على انهيار الكيمائيات الملوثة لم تلاقى الاهتمام إلا نادراً ولو أنه من العمليات الشائعة إضافة الجير لإجراء الانهيار أو المعالجة الحيوية للأراضي للحمضية أو المواد تحت الأرض التي تحتوى مركبات عضوية ضارة .

الكائنات الدقيقة التي تقوم بعمليات التحول التمثيلي تتطلب رطوبة ملائمة للنمو والنشاط . من الواضح أن الرطوبة ليست عامل محدد في المحيطات والمياه العذبة أو في الطبقة الصلبة تحت الأرض . هذا ولو أن الإمداد غير الملائم بالماء قد يقيد بشكل شديد الانهيار الحيوي في الأراضي السطحية التي يشيع . حدوث جفاف لما تحت المستويات الملائمة . في إحدى الدراسات كمثال وجد أن مستوى الرطوبة المناسب للانهيار الحيوي للحماة الزيتية على درجة ٥٣٠ وصل إلى ٩٠% من السعة الحقلية للماء في الأراضي . مستوى الرطوبة الملائم يعتمد على مواصفات التربة والمركب محل التساؤل وما إذا كان التحول هوائى أو لا هوائى . العامل الأخير ذات أهمية خاصة لأن الماء الزائد يحل محل الهواء من المسام في التربة والتربة المشبعة بالماء تصبح لا هوائية في الحال وغير ملائمة للعمليات الهوائية . نقص محتوى التربة من الرطوبة يخفض ويحد من معدلات الانهيار (Walker , 1976) نتيجة للإمداد غير الملائم من الماء لصيانة التكاثر والتمثيل لو كلاهما .

في بعض الأحيان تكون الملوحة عالية بما فيه الكفاية لإحداث تأثيرات ضارة . الأراضي والمياه الأرضية في بعض المناطق من العالم تكون غنية بالأملاح ومن ثم يحدث تثبيط للعمليات الميكروبية في هذه البيئات . من المحتمل أن الملوحة في مصبات الأنهار وفي المحيطات قد تكون ضارة كذلك على بعض الأنواع الميكروبية التي تقوم بالانهيار الحيوي للملوثات العضوية ومع هذا لم توجه انتقادات كبيرة ضد الملوحة في هذه المياه من رؤية أنها تعتبر طاردة أو مانعة للانهيار الحيوي .

مكونات الزيت والملوثات الأخرى التي لها كثافات خاصة أعلى من مياه البحار سوف تتحرك لأسفل وتغرق في طبقة القاع . على هذه الأعماق فإن الضغط

الايدروستاتيكي يكون عاليا . يمكن القول أن التأثير المشترك للضغط العالي والحرارة المنخفضة في المحيطات العميقة سوف تؤدي إلى خفض النشاط الميكروبي وبطء عملية الانهيار الحيوي وبالتالي إطالة فترة ثبات المواد التي تصل للقاع (Atlas , 1981) .

لا توجد جدوى اقتصادية لعمل تحويل أو السيطرة أو مكافحة بعض من هذه العوامل ولكن من الأهمية فهمها من الناحية النوعية على الأقل حتى يمكن التنبؤ ببيئات الجزنات العضوية في البيئات التي تختلف في شدة هذه العوامل . فهم التأثيرات الكمية لهذه العوامل غير الحيوية يكون أكثر فائدة لأغراض التنبؤ ولكن المعرفة والمعلوماتية اللازمة لتحقيق هذه الأهداف مازالت نادرة .

على العكس فإن بعض التكنولوجيات العملية لتحفيز الانهيار الحيوي تستدعي المناورة بالعديد من هذه العوامل . لقد تأكد ذلك في الموقع التي يكون فيها مساحات محدودة أو فسي المفاعلات الحيوية . درجات الحرارة يمكن جعلها أكثر ملائمة كما أنه يمكن تحسين مستويات الرطوبة كما يمكن تصحيح الحموضة غير الملائمة . لقد تأكدت الملائمة كذلك في المعاملة الميكروبية للميكروبية المتحكم فيها للمخلفات الصناعية وهي العملية التي يقوم بها قليل من شركات الكيماويات لسنوات عديدة .

الإمدادات الغذائية Nutrient supply

حتى تنمو البكتيريا والفطريات عضوية التغذية تتطلب بالإضافة إلى المركب العضوي الذي يعمل كمصادر للكربون والطاقة مجموعة أخرى من العناصر الغذائية ومستقبل للإلكترون . مستقبل الإلكترون هذا هو (H^+) الأكسجين للكاتانت الهوائية ولكنه قد يكون نترات أو سلفات أو ثاني أكسيد الكربون أو أيون الحديدك أو المركبات العضوية ليكتريا خاصة قادرة على استخدام هذه المواد لقبول الإلكترونات التي انفردت في أكسدة مصدر الطاقة . العديد من البكتريا والفطريات تتطلب كذلك تركيزات منخفضة لواحد أو أكثر من الأحماض الأمينية وفيتامينات B والفيتامينات الذائبة في الدهون أو غيرها من الجزئيات العضوية ويطلق على هذه الآثار من المغذيات العضوية بعوامل النمو . الغياب من بيئة خاصة لأى من هذه المغذيات الضرورية سوف يمنع نمو الكائنات الدقيقة التي تحتاج هذه المادة أو تمنع أى تضاعف ميكروبي إذا كان المطلوب مثل مغذى غير عضوي تحتاجه بعض الأنواع .

الأرضى ورواسب القاع ومياه البحار والمياه العذبة تحتوي على تركيزات منخفضة من المادة العضوية سهلة التمثيل . هذا لا يبدو حقيقيا بالنسبة للأراضي أو رواسب القاع والتي قد تحتوي على ١% أو أكثر من المادة العضوية ولكن هذا الكربون العضوي يوجد في صورة معقدة والتي لا تستطيع البكتريا والفطريات استخدامها أو تستخدمها ببطء فقط . تقليديا فإن جميع العناصر المغذية تزيد عن حاجة المجتمعات الميكروبية الموجودة حيث

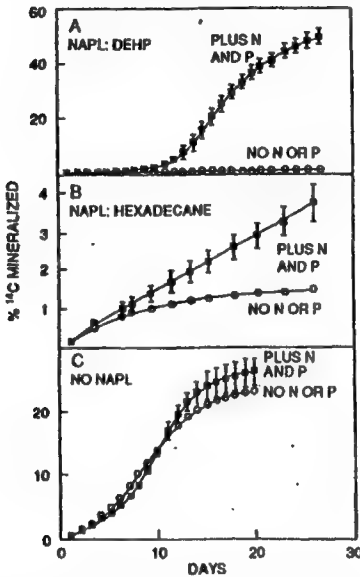
تحقق لها قليل من الكربون سهل التيسر ومن ثم فإن العنصر الغذائي المحدد للبكتريا عضوية التغذية في الأراضي والرواسب والمياه الطبيعية هو الكربون .

هذا ولو أن هذا الوضع يتغير بشكل ملحوظ إذا تم إدخال الملوث الذي يسهل استخدامه في البيئة مما يجعل تركيزه عالياً بشكل كافٍ لجعل واحد أو أكثر من المغذيات غير المحددة في السابق هو العامل المحدد . عند التركيزات المنخفضة جداً من الملوث قد لا يحدث هذا التغير . هذا ولو أنه حتى ما يبدو أنه تركيز منخفض فإن الملوث الذي يوجد في NAPL أو لا يخلط خلال الموقع في الحقيقة عند تركيزات عالية في البيئة التي قد استقر فيها . لذلك فإن منطقة بين السطح بين الزيت الخام والجازولين أو مذيب عضوي والبيئة المحيطة يكون تركيز الكربون عالياً . تحت هذه الظروف فإن الإمداد بواحد أو العديد من المغذيات والتي كانت في السابق غير محددة قد تكون في تركيزات غاية في القلة لتجابه أو توافق الحاجة للعالية الحالية . في العادة فإن المغذيات التي تقدم على أوقات قصيرة هي النتروجين والفوسفور أو كلاهما وهذه تبقى باحتياجات النمو الكبير على كربون الملوث مع الحاجة الكبيرة لمستقبل الإلكترون . مع الأيدروكربونات ومركبات الكربون العديدة الأخرى يكون مستقبل الإلكترون هو الأكسجين . تقريباً ودائماً فإن إمداد البوتاسيوم والكبريت والمغنسيوم والحديد والعناصر الدقيقة تكون أكبر من الاحتياج .

مياه المحيطات والبحيرات والأنهار والأراضي والطبقة الصلبة تحت الماء التي تحتوي على الزيت والجازولين والمذيبات العضوية من التسرب تحت الخزانات تحتوي على تركيزات منخفضة جداً من المغذيات غير العضوية والأكسجين أو كلاهما في منطقة بين السطح بين الملوثات والوسط المائي لتعضيد النشاط الذي يكون ممكناً .

لتفرد الزيت الخام في مياه البحار وفي مصبات الأنهار من التسرب من ناقلات البترول ومن الخزانات المتآكلة وما يستتبع ذلك من تسرب البترول أو منتجات البترول من الخزانات الموجودة تحت الأرض درست باستفاضة لوضع وسائل لمعالجة المياه السطحية والأرضية . أظهرت هذه الأبحاث أن انهيار الزيت الخام في مياه البحر يكون بطيئاً إلا إذا أضيف مغذيات النتروجين والفوسفور . إذا أضيف النتروجين أو الفوسفور منفردة نقشل في إحداث تنشيط واضح (Atlas and Bertha , 1972) . على نفس المنوال فإن إضافات النتروجين والفوسفور إلى عينات الماء الأرضي الملوثة بالجازولين تنشيط نمو البكتريا . مستوى المغذى اللازم لتحقيق النشاط الأمثل يتفاوت تبعاً لنوع الزيت وحجم الماء الخاص ولكن التنشيط في ماء البحر رصد على مدى واسع من التركيزات . تركيز الأملاح الذائبة في الماء للنتروجين والفوسفور التي دخلت في المياه السطحية عند أو بالقرب من بين السطح للزيت والماء سرعان ما تنخفض بسبب الدومات المائية المتعددة لذلك تم تطوير عدد من الأسمدة المحبة للزيت Olephilic وهذه المستحضرات الكارهة للماء بعد الإضافة تبقى مرتبطة مع الزيت وتنشط البكتريا التي تهدم

الايدروكربون . المركبات التي تحتوى على النتروجين والفوسفور فى هذه المواد الصمادية تشمل اكتيل فوسفات ، ديسيل فوسفات ، يوريا بارافينية ، دودوسيل يوريا .



شكل (٦-٦) : تأثير إضافة النتروجين والفوسفور على معدنة الفينانثرين فى تحت الأرض . لقد أضيف المركب فى داي (٧- اكتيل هكسيل) فئات (A) أو الهكساديكان (B) على صورة NAPL's أو أضيفت فى غياب NAPL (C) . (مأخوذة من : Efromyson and Alexander , 1994) .

إضافة النتروجين والفوسفور تنشط كذلك الاتهابار الحيوى للزيت والايدروكربون الفردى وتزيد من وفرة البكتريا . تأثير النتروجين والفوسفور غير العضوى على المعدنة فى منطقة تحت الأرض لمركب الفينانثرين الموجود فى اثنين NAPL's أو فى التربة مع عدم وجود NAPL موضح فى الشكل (٦-٦) . فى بعض الأحيان يظهر التنشيط بوضوح

وفى الحال ولكنه قد يتطلب بعض الوقت لتأكيد لفائدة (Jobson et al., 1974) هذا ولو أن إضافات الأسمدة فى بعض الأحيان قد تكون بدون فائدة وهذا قد يرجع إلى المستويات العالية من النتروجين والفوسفور فى التربة فى وجود النتروجين والفوسفور فى الملوثات العضوية أو التركيز المنخفض للمركب الكيميائي الذى تم تقدير الانهيار الحيوى له . بالتبادل حتى إذا كان النتروجين والفوسفور ذات تأثير تنشيطي فإن معدل الانهيار قد يكون مرعبا بما فيه الكفاية فى غياب الأسمدة التى لا ينصح باستخدامها كما اقترح فى المعالجة الحيوية للتسرب التجريبي للزيت على الشاطئ الرملي (Venosa et al., 1996) .

لقد كان يعتقد على نطاق واسع أن عنصر غذائي واحد فقط يكون هو المحدد عند وقت معين وأنه عندما يتم التغلب على هذا النقص يصبح عنصرا آخر هو المحدد . هذه الرؤية غير صحيحة بسبب أن النمو الميكروبي قد يكون محكوما فى تزامن بواسطة مادتين غذائيتين (Egli , 1991) . ليس من الشائع أن نجد أن إضافات مخاليط المغذيات غير العضوية لها تأثير أكبر على الانهيار الحيوى عما هو الحال مع المغذيات الفردية ولو أن هذه الاستجابات فى الغالب تنتج من العنصر المغذى التالى ومن ثم يصبح محددا عندما يتم التغلب على نقص الأول بواسطة الإضافات .

حتى فى غياب إضافة النتروجين والفوسفور فإن الانهيار الحيوى يستمر فى الماء والأراضي والرواسب ولو أنه يحدث بمعدل بطيء . هذا الاحتمال ما هو إلا نتاج معاودة وجود المادة المغذية وهذا هو التكوين للعناصر والتى تمثل أولا فى الخلايا الميكروبية وعندئذ يتحول مرة ثانية إلى الصور غير العضوية مع تحلل الخلايا أو قد تستهلك بواسطة المفترسات أو الطفيليات وكلاهما تحرر وتفرّد بعض من النتروجين والفوسفور الذى يوجد فى فرائسها أو طفيلياتها والعوائل . تحت هذه الظروف فإن معدل الانهيار الحيوى يتحكم فيه بواسطة السدى عند ويحدث تكوير للعامل المغذى المحدد . من المحتمل أن تكون البروتوزوا هامة لإعادة تكوين المغذيات فى المحيطات والبحيرات وربما فى التربة .

للتفاوت فى الانهيار الحيوى مع الوقت فى الغالب ينتج من التغيرات اليومية أو الموسمية فى درجة الحرارة ولو أنه قد يكون هناك أسباب أخرى . كمثال فإن تركيز النتروجين والفوسفور فى مياه البحيرات والأنهار مع سقوط المطر حيث أن الصرف المغطى يحمل مواد الأرض فى تيار الماء والأنهار والبحيرات ومن ثم نجعل الماء أكثر خصوبة . فى العودة فإن معدل النتروجين أو الفوسفور والتحول المحدد فى الماء قد تحفز كما لوحظ مع معدنة ٤- نيتروفيبول (Zaidi et al., 1988) .

تركيز النتروجين والفوسفور لانهيار الحيوى للزيت أو المواد الأخرى التى توجد عند تركيزات عالية سواء خلال البيئة أو داخل NAPL وهو الزيت نفسه وفى العادة يفترض أنه بعكس كمية هذه العناصر التى يجب أن تغرس فى الكتلة الحيوية التى يجب أن تستكون حيث أن الكائنات الدقيقة تستخدم المواد العضوية كمصادر للكربون للنمو . كمثال

فإنه يفترض معدنة ١٠٠م من الكربون العضوى . إذا كانت الكائنات النشطة تمثل ٣٠% من كربون الوسيط لعمل ٣٠٠ جرام كربون الكتلة الحيوية وتحليل العنصرى لهذه الخلايا أوضح أنها تحتوى على نسبة كربون نيتروجين ١٠ : ١ ونسبة الكربون : الفوسفور ٥٠ : ١ . وعندئذ فإن كمية النيتروجين والفوسفور المطلوب غرسها فى الكتلة الحيوية تساوى ٣٠ جم من النيتروجين وكذلك ٦ جم من الفوسفور . هذا افتراض ملائم ويحتمل أن يكون ملائماً للتنبؤ بالنيتروجين والفوسفور المطلوب لتحطيم مصدر الكربون ولكنه لا يصلح للتنبؤ بتركيز النيتروجين والفوسفور لتعضيد المعدل الأقصى لدرجة الاتهيار . من الأهمية التمييز بين مستوى المغذى الملائم لدرجة الاتهيار وذلك المطلوب للمعدل الأعلى . هذا النقد للمعدل فى مقابل الدرجة يكون ذات أهمية عند اعتبار التفسيرات للحالة المناسبة للتركيزات العالية للنيتروجين أو الفوسفور لاتهيار الجزئيات العضوية التى لها مستوى منخفض جداً لإعطاء كتل حيوية كبيرة .

ليس من الواضح بعد لماذا الفوسفات أو النيتروجين غير العضوى ينشط الاتهيار الحيوى للكيمائيات التى توجد عند تركيزات أقل من ١ مللجم / لتر وكمثال فإن ٤- نيتروفيينول عند تركيزات ٢ - ٢٠٠ ميكروجرام / لتر فى مياه البحيرة . مع عدم إضافة الفوسفور لوحظ أن الاتهيار بطيء أو يفشل فى التقدم (Jones and Alexander , 1988 a,b) . الاتهيار الحيوى البطيء للمستويات المنخفضة نسبياً للكلوروفينولات بواسطة مجتمعات بلاكتون البحار والفيولات فى ماء البحيرة و IPC عند معدل ٤٠٠ نانوجرام / لتر وكذلك ٤,٢ - عند معدل ٢٠٠ نانوجرام / لتر تتحدد بواسطة إمداد المغذيات غير العضوية والمعدلات تم تحفيزها بالنيتريد بهذه العناصر المغذية . الحاجة للتركيزات العالية من الفوسفور والنيتروجين فى الماء لا ترتبط بكمية هذه العناصر المطلوبة لتغرس فى الكتلة الحيوية ولكن مع قيمة Ks للفوسفور والنيتروجين . كما فى مركبات الكربون فإن النمو الميكروبي عند تركيزات فوسفور أو نيتروجين أقل من Ks (لمصدر الفوسفور أو النيتروجين) أيضاً مما هو الحال مع التركيزات العالية . إذا كانت قيمة Ks لمعدل استخدام الفوسفور أو النيتروجين عالياً فإن المعدل الأقصى للاثهيار يتطلب تركيز عالى من الفوسفور أو النيتروجين . قيم Ks للفوسفور للكائنات الدقيقة المختلفة قد تتراوح من أقل من ٠,٤ وحتى أعلى من ٥٠٠ ميكروجرام / لتر (Owens and Leagan , 1987) . كبديل فإن الحاجة لمستويات عالية من الفوسفور قد تنتج من تفاعلات حيوية التى تخفض من تيسر الفوسفات . هذه التفاعلات قد تكون ترسيب الفوسفات على صورة أملاح غير ذائبة للكالسيوم أو الحديد أو المغنسيوم . هذا ولو أن الفوسفات فى المحلول قد لا يمثل فردياً بواسطة $H_2PO_4^-$ و HPO_4^{2-} لأن الكالسيوم والحديد والأملاح المعدنية الأخرى توجد كذلك فى صورة ذائبة واعتماد التغذية الميكروبية على كيمياء المحلول للفوسفور غير العضوى لم تستكشف .

الكالسيوم والمغنسيوم متوفرة في الحديد من مياه البحر وكذلك يوجد الكالسيوم والحديد والمغنسيوم في الأراضي والرواسب . هذه الكاتيونات تغير من تيسر الفوسفور . بالإضافة إلى ذلك فإن درجة الحموضة pH تؤثر على هوية الكالسيوم والحديد والأملاح الأخرى للفوسفور في الوسط المائي وكذلك تغير الوفرة النسبية لكاتيونات $H_2PO_4^-$ و HPO_4^{2-} . هذه التغيرات في كيمياء المحلول للفوسفور قد تفسر لماذا ملوحة البسيديموناس تتطلب تركيزات عالية من الفوسفور لمعدنة الفينول على درجة حموضة 8 ولكن عند تركيزات منخفضة فقط عند درجة حموضة 5.2 (Robeatson and Alexander , 1992) .

من النادر أن إضافات المعادن أو العناصر بخلاف الفوسفور والنيتروجين والأكسجين تنشط الانهيار الحيوي في البيئات الطبيعية والملوثة . هذا ولو أن الحديد في بعض الأحيان يحد من معدل الهدم الميكروبي للزيت في مياه البحار التي يوجد فيها في الغالب صور ميسرة من العنصر عند تركيزات منخفضة جداً .

هذا ولو أن اختفاء الحديد من المبيدات في التربة وغيرها من الكيمائيات الأخرى العديدة عند تركيزات منخفضة في الأراضي والمياه غير معروف أنها تنشط بواسطة إضافات النيتروجين والفوسفور . السبب إما وجود الإمداد المناسب لهذه المغذيات لتعزيد نمو الأنواع للنشطة أو وجود بعض العوامل المحددة الأخرى كمثال الامتصاص .

لقد حدث اهتمام قليل للدور الذي تلعبه عوامل النمو في السيطرة على النشاط الميكروبي . في البيئة التي تحتوي على الأنواع العديدة القادرة على هدم مركب معين يكون هناك ميل لوجود كلا الكائنات النقية خارجية ولولية التغذية بشكل مرافق وغياب عوامل النمو لن يؤثر على التحول لأن المغذيات الأولية سوف تزدهر . هذا ولو أنه في البيئات التي تحتوي على واحد أو اثنين فقط من الأنواع النشطة على المركب محل الاهتمام يكون هناك ميل بأن الإمداد أو معدل إخراج عوامل النمو سوف يحدد معدل الانهيار حيث أن واحد أو كلا النوعين يمكن أن يكونا خارجية التغذية Auxotrophs . لقد تأكدت وفرة الأنواع خارجية التغذية من مخرجات الدراسات التي أظهرت أن حوالي 90% من البكتيريا في مياه البحيرات ، 70 - 80% من البكتيريا في رواسب البحيرات (Skerman , 1963) ونسبة مئوية عالية منها في البحيرات وأكثر من 90% من البكتيريا في التربة تحتاج واحد أو أكثر من فيتامينات B والأحماض الأمينية أو غيرها من عوامل النمو حتى تتكاثر وتتضاعف في هذه البيئات فإن عوامل النمو سوف تخرج بواسطة البكتيريا أو الفطريات أو الطحالب أو تتكون لأن هذه الكائنات ترعى بواسطة البروتوزا أو الحيوانات الراقية أو يتطفل عليها . معدلات هذه الإخراجات غير معروفة ولكن أهميتها بالنسبة للمجاميع خارجية التغذية يجب أن تكون كبيرة .

عوامل النمو قد تؤثر كذلك على التركيز الحرج كمصدر الكربون اللازم للنمو والانتهيار الحيوى . لذلك فإن تركيز الجلوكوز الذى تحته لا تتضاعف البكتريا ينخفض بواسطة مخلوط الأحماض الأمينية والحد الحرج لمعدنة الفينول بواسطة بكتريا مياه البحيرة تنخفض بواسطة حمض أمينى منفرد (Rubin and Alexander, 1983) .

بسبب أن البكتريا والفطريات التى تقوم بالتمثيل التصلافى أو المرافق للمركبات العضوية تحتاج وسيط للنمو فإنه لا يكون مستغربا أن إضافة المواد العضوية أو الكيمائيات الفردية للبيئات الطبيعية فى الغالب تعمل على تنشيط الانتهيار . بعض الأمثلة موضحة فى الجدول (٥-٦) . هذا ولو أن الميكانيكية التى تحدث بواسطتها التنشيط نادرا ما تكون معروفة . فى حالة يكون فيها إضافة البيفينيل إلى التربة تحفز تحول PCB فإن التأثير قد يكون نتيجة للمجموع الأكبر لهامعات البيفينيل والتى تنمو باستخدام البيفينيل كمصدر للكربون ولكنها تستطيع إجراء التمثيل المقارن لمركبات PCB's حيث أن البيفينيل هى مشتق للبيفينيل الكلورينية . هذا ولو أن معظم المصلحات العضوية المنشطة ليست مرافقات، للمركبات التى يحدث لها تمثيل مرافق (مثل الدنت ، هبتاكلور ، اندرين ، BHC) ومن ثم فإن أى فائدة يجب أن تكون غير متخصصة وكمثال فإنه عن طريق زيادة الكتلة الحيوية للكائنات التى تقوم بإجراء تفاعل التمثيل المرافق . فى بعض الحالات فإن التأثير قد ينتج من المادة المضافة التى تسبب استنزاف الأكسجين وعلى الأكل عندما يصاب ويشجع التحول بواسطة التفاعلات اللا هوائية . بالإضافة إلى ذلك فإن بعض الوسائط الموجودة فى الجدول (٥-٦) يفترض أنها تعمل بواسطة عمليات مرتبطة بالنمو وليس التمثيل المرافق (مثال MCPA ، ميتا - كريزول ، ٤ - كلوروفينول) ومن ثم فإن التفسير قد يكون مرتبطا بالتمثيل المرافق . هذا ولو أن بعض المصلحات العضوية قد تقلل من معدل الانتهيار (Subba - Rao et al., 1982) .

فى البيئات العديدة فإن الإمداد بمستقبل الإلكترون ليس كافيا لتحقيق الاحتياجات خاصة إذا كانت الكائنات الحية تعمل عليها وياحتياجات كبيرة بسبب وفرة الوسائط العضوية . بالنسبة للأيدروكربونات والأقسام الكيميائية العديدة الأخرى فإن المستقبل الوحيد أو المفضل للإلكترون هو الأكسجين والتحولات تكون هوائية فقط لو أن التحولات الأكثر سرعة تجرى بواسطة الكائنات الهوائية الإجبارية . الحاجة للأكسجين تأكدت بوجه خاص فى انهيار الزيت الخام والإيدروكربونات الفردية خاصة فى حالة ما يكون انتشار الأكسجين من الجو لإنماء وإغناء الإمداد مقيدا أو يمنع طبيعيا . فى المياه الأرضية الملوثة بالجازولين أو الزيت فإن الأكسجين الموجود بداية فى الوسط المائى سرعان ما يستهلك والانتهيار اللاحق قد لا يحدث أو يحدث ببطء متناهى . لذلك فإن استراتيجيات المعالجة تتضمن تقليديا إضافة الأكسجين من الهواء المدفوع أو الأكسجين النقى أو فوق أكسيد الأيدروجين . الانتهيار الحيوى لأجزاء الزيت الخاص الذى يغوص لقاع البحر

وبيئات المياه العذبة في الغالب يكون محدودا بسبب الكمية القليلة من الأكسجين الذائبة في مياه المسام أو التي تختل في عمود الماء وتستهلك بواسطة البكتريا الهوائية التي تعمل على الايدركربونات . في الأراضي فإن الأكسجين الذائب في الوسط السائل وفي المسام المملوءة بالغاز سرعان ما تستهلك كذلك إذا كان يوجد كثير من الايدركربون أو الزيت ومعدل الأكسجين الذي يدخل من الهواء يكون بطيء جدا لصعوبة التحول بشكل معقول . هذا ولو أن بعض البكتريا تقوم بتمثيل الايدروكربونات لا هوائيا فإن هذه التفاعلات في معظم النظم البيئية الطبيعية تتقدم ببطء شديد إن لم يكن يحدث على الإطلاق (Atlas , 1987) . على العكس فإن إمداد الأكسجين نائرا ما يحدد الانهيار الحيوي للايدركربونات على أسطح مياه البحار والمياه العذبة بسبب أن الأكسجين من الجو ممكن الحصول عليه وينتشر بسهولة في قمة عمود الماء خاصة إذا كانت دوامات من فعل الموجات .

جدول (٦-٥) : تنشيط الانهيار الحيوي للوسائط المختبرة عن طريق إضافات مركبات فردية أو معد من المواد العضوية

Substrate	Environment	Amendment	Reference
BHC	Soil suspension	Peptone	Ohisa and Yamaguchi (1978)
m-Cresol , 4-chlorophenol	Lake water	Amino acids	Shimp and Pfäender (1935)
DDT	Sewage	Glucose	Pfäender and Alexander (1973)
DDT , heptachlor	Flooded soil	Plant residues	Guenzi et al., (1971)
2,6 - Dichlorobenzamide	Soil	Benzamide	Fournier (1975)
Malathion	Soil	Heptadecane	Merkel and perry (1971)
MCPA	Soil	Sraw	Duah - Yentumi and Kuwasuka (1980)
Naphthalene	Soil	Salicylate	Ogunsetan and Olson (1993)
PCB	Soil	Biphenyl	Focht and Brumer (1985)
TCE	Aquifer	Methane	Kane et al. (1997)
TCE	Bioreactor	Phenol	Shih et al. (1996)

الانهيار الحيوى العديد من المركبات العضوية لا يعتمد على عدد الأكسجين والتحولت الا هوائية شائعة . فى الحقيقة فإن تحول بعض الوسائط أكثر سرعة أو يحدث فقط فى البيئات ناقصة الأكسجين . فى العديد من الحالات فإن مستقبل الالكترون يكون جزئى عضوى وفى بعض الأحيان يكون نترات ، سلفات ، ك ٢١ / بيكربونات أو قد يكون الحديدى . هذا ولو أن إمداد النترات أو السلفات قد تستهلك كلية ومن ثم فإن التحولات اللاحقة قد تتوقف أو تتحكم بواسطة فترة معودة الدخول لمستقبلات الالكترون الإضافية .

الوسائط المتعددة Multiple substrates

لقد أجريت دراسات معملية تقليدية على الوسائط العضوية المنفردة ولكن البيئات الطبيعية والملوثة تحسنى خصائصها على عدد من المركبات العضوية التى يمكن أن تستخدم بواسطة واحد أو أكثر من البكتيريا أو الفطريات المتوطنة . هذه الوسائط قد تكون مركبات مخلفة أو منتجات طبيعية متميزة والمواد المعقدة المرتبطة بمكونات الدبال للتربة أو الرواسب فى القاع أو الكربون العضوى المذاب (DDC) للمياه الطبيعية . تركيزاتها قد تكون عالية بشكل معقول أو متناهية الانخفاض والمستويات قد تكون عالية بما فيه الكفاية لدرجة تحدث سمية أو منخفضة جداً لدرجة أنها لا تعضد النمو . بسبب أن عدد الأنواع التى توجد تصانفها والمركبات فإن الانهيار الحيوى للوسائط الفردية سوف يختلف من التحولات التى تحدث بواسطة نوع منفرد لعمل على مركب كيميائى واحد .

العديد من الوسائط العضوية قد تستخدم فى نفس الوقت . هذا التمثيل المترام سجل مع المخاليط التى تحتوى أقسام عريضة الاختلاف من المركبات . كمثال فإن بكتيريا السبحر تهدم الاكائنات المستقيمة التى فيها ١٦ - ٣٠ ذرة كربون تزامنيا فى رواسب البحار الملوثة بالزيت والماء (Kator , 1973) كما أن معدل تمثيل الجلوكوز فى الحماة المنشطة لا يتأثر بواسطة الانهيار الجارى للخلايا (Painter et al. 1988) والمزروع المختلطة تزامنيا تهدم ٤,٢ - د والميكروب ، بسيدوموناس بوتيدا يقوم بتمثيل الفينول والجلوكوز فى نفس الوقت (Halberg et al. 1996) والألتراميكوبليكثيروم . تمثل الجلوكوز والألانين فى تزامن (Schut et al. 1995) . هذا الاستخدام المترام لمصدرى الكربون فى العادة يفترض حدوثه فقط عند تركيزات منخفضة من الوسيط فى المزروع البكتيرية ولكن ذلك يحدث فى بعض الأحيان حتى مع التركيزات العالية . البكتيريا فى البيئة المعملية قد تمثل أحيانا ثلاثة أو أكثر من مصادر الكربون وأكثر من مصدر وتزوجين واحد أو مستقبل الالكترون قد يتحول فى بعض الأحيان .

من المؤلف أن وسيط واحد يحفز معدل انهيار التالى . لذلك فى هذا التنشيط يحدث فى العينات البيئية والمفاعلات الحيوية والمخاليط المحتوية اثنين من الكائنات أو المزروع النقية . لذلك فإن الساليسيلات تنشط معدة النفثالين فى التربة ، الفلورين يحفز معدة

الكاربازول في عينات الماء الأرضي ، كما أن إضافة الجلوكوز للمفاعل الحيوي للحماة يحفز التحول اللا هوائي للبناتاكلوروفينول ، إضافة الجلوكوز تحفز الانهيار الحيوي لمركب ٤,٢ - دانيترووفينول بواسطة الأكتينوميستيس وسلاطة جالسينوبيكتريوم كما أن الستولوين ينشط انهيار البنزين والبارا - زيلين بواسطة بيسيدوموناد (Alvarez and Vogel , 1991) .

قد يحدث العكس حيث أن وسيط ما قد يبطئ انهيار الثاني . هذا تأكد في خفض الكابرولاكتام بواسطة البنزيل أمين في مزرعة بها نوعان من البكتريا ، والمعدلات المنخفضة من استخدام البناتاكلوروفينول بواسطة المزرعة المنماة في المحاليل المحتوية على الفينول أو $2 < 4 < 5$ - ترايكلوروفينول فإن كلاهما يستخدم كما أن انهيار التركيزات المنخفضة من الأسيتات بواسطة سلاطة بيسيدوموناس يحدث مع الميثيلين كلوريد كوسيط . في بعض الحالات فإن خفض بواسطة مركب واحد في تمثيل المركب الثاني يحدث في استخدام متتابع للوسائط حيث يختفي واحد فقط بعد أن يتحطم الثاني بشكل كبير أو كليا كما في التحطم المتتابع للأكانات المستقيمة بواسطة كلاوسوبوريوم ريزينيا . هذا الاستخدام المتتابع يشابه للموجبات الشائعة أن بعض مكونات الزيت أو المخاليط المجهزة من الأيدركربونات تنهار بواسطة الكائنات الدقيقة في المياه الطبيعية والأرضي أو الأغناء قبل الأخرى ولو أن الاختلافات في معدلات الاحتفاء في هذه الحالات يحتمل أن تتكرر وليس دللما نتيجة للاختلافات في المقاومة الداخلية لمختلف الأيدركربونات للانهيار الحيوي .

الاستخدام المتتابع للوسائط بواسطة المزارع النقية ما هو إلا نتيجة الديوكسي Diauxie (زيادة الحجم المزدوج) ولقد تأكد ذلك عندما يؤخر وسيط أول استخدام الثاني . هذا بينما في الديوكسي فإن الوسيط الأول يستخدم خلال فترة التثبيط الواضح للتحول الثاني . الديوكسي الذي اعتبر قبلا كمسبب للأكلمة في مزارع عدد من أجناس البكتريا في الوسط الذي يحتوى على تركيزات عالية من الوسائط العضوية وفي بعض الأحيان لوحظت في المزارع المخففة التي سادت بواسطة أنواع البكتريا الفردية (Gaudy et al., 1964) . الوسائط التي تعضد النمو السريع في العادة هي التي تستخدم أولا عندما يوجد مركبات وسائط تعضد النمو في المزرعة ، بالنسبة للجزيئات والتي فيها الأنواع الفردية تحدث الديوكسي عند تركيزات عالية من الوسيط فإن المركبين يستخدم في تزامن عندما تكون تركيزاتها منخفضة . على نفس المنوال واحد من مصادر الفوسفور قد تستخدم في أفضلية عن الآخر في العلاقة من النوع الديوكسي كما في الاستخدام المفضل للفوسفات الغير عضوي عن المثل فوسفاتات بواسطة بيسيدوموناس تسوستيروني . ليس من المؤكد ما إذا كان الديوكسي يحدث في البيئات التي فيها أنواع مختلفة عديدة

وهذا ميل أن المركب لا يتحول بواسطة تأثير الديوكسي على نوع واحد والذي سوف يحدث له تمثيل بواسطة النوع الثاني في هذه البيئات .

تفسيرات تأثير وسيط واحد على الانهيار الحيوي الثاني في البيئات الطبيعية والملوثة غير معروفة أحد كبير وقد تم تناولها بصورة نادرة . أسباب غياب تأثير مركب معين على تمثيل الثاني غير مؤكدة كذلك . غياب أي تأثير في الطبيعة يحتمل أن ترجع إلى فعل نوعين مختلفين يعملان باستقلالية على الوسائط محل الاهتمام . الاثنان قد يعملان باستقلالية إلا إذا كانا محددين بواسطة بعض العوامل الشائعة (مثل الرعى بواسطة البروتوزوا أو نقص الأكسجين أو المغذى غير العضوي) . بالتبادل إذا كان يوجد نوع منفرد يهزم المركبين فإن تركيزاتها قد تكون منخفضة جداً للديوكسي حتى تشترك في العمل . بسبب أن الديوكسي تتضمن خفض تخليق الإنزيمات التي تحفز انهيار الوسيط الثاني حيث أن الأول قد حدث له تمثيل (Harder et al., 1984) . والديوكسي قد لا يمثل أهمية إذا كانت ممارسات الهضم لمصدرى الكربون أو الميكانيكيات التي تسيطر على الإنزيمات في الكائنات الحية لا تتعرض للتحكم بواسطة العمليات الفسيولوجية المرتبطة بالديوكسي .

لقد وضعت بعض الفرضيات لتمثيل وتفسير وتنشيط انهيار الحيوي لواحد من المركبات بواسطة المركب الثاني ولكن القليل منها تم تعميمها تجريبياً . المسبب في العديد من الحالات يتمثل في الحجم الأكبر للمجموع أو الكتلة الحيوية التي تعلق بسبب مصدر الكربون الإضافي إذا كانت الكائنات الناتجة تستطيع العمل بسهولة على كلا الوسيطين ، النمو على مصدر الكربون الثاني يساعد على تحطيم الأول . إذا كان المركب الثاني ينهار بداية بواسطة التمثيل المرافق فإن المركب الأول سيكون مفيداً حيث أن معظم الكتلة الحية الكبيرة لخلايا التمثيل المرافق تنتج . في بعض الحالات إذا كان الكائن الذي يعمل على وسيط واحد خارجي التغذية فإن التنشيط قد ينتج من إخراج عوامل النمو بواسطة المجموع الذي يعمل على الثاني . بالتبادل فإن المركب الثاني قد يكون مفيداً بسبب أنه يحفز الإنزيمات الضرورية للتمثيل الهضمي للجزء الآخر . يجب أن يكون واحد من مركبي الكيمياء عند تركيزات أقل من الحد الحرج للنمو الخاص بالبكتريا أو الفطريات فإن المركب الثاني قد يعمل كمصدر للطاقة ومن ثم يسهل تحطيم آثار الملوث (Bouwer and Mc Carry , 1984) .

لقد زاد الاهتمام لتفسير كيف أن المركبات الثانية تثبط انهيار الحيوي :

أ - بدون شك فإن الخفض في العديد من المواقع عالية التلوث الناتجة من سمية المركب الثاني من السمية التي تطغى أو تمنع النمو أو التي تنقل من نشاط الكائنات الدقيقة . إذا كان كلا المركبين منفردين كلنا عند مستويات أقل من تلك التي تحدث سمية فإن مخلوط المركبين قد تتخطى وتزيد عن الحد المقبول للكائنات الدقيقة النشطة (Smith et al., 1991)

ب- أحد الوسائط تتحول إلى نواتج ضارة للمجموع الذي يعمل على المركب الثاني كما في منتجات تمثيل 4- نيتروفينول بواسطة بسيدوموناد الذي ينشط أكسدة الفينول بواسطة البكتيريا المختلفة (Murakami and Alexander , 1989) .

ج - دراسات الانهيار الحيوى للوسيطين بواسطة أنواع البكتيريا الاثنتين بين الكائنات من أجل تركيزات محددة من الفوسفور قد تنعكس في خفض معدل الانهيار الحيوى لو احد لو لكلا المركبين بالمقارنة بالوسط الذى مع وسيط واحد فقط . نوعى البكتيريا تتنافس على الإمداد غير الكافى للعمل المحدد وهذا التنافس ينعكس على التأثير على التحول .

د - على نفس المنوال فإن المنافسة على الأكسجين أو أى مستقبل آخر للالكترونات إذا وجد بكمية كافية لاحتياج الميكروبات قد يكون السبب لمادة تقوم للكائنات الدقيقة بهدم مادة واحدة والتي لها تأثير على استخدام الثانية .

هـ- عدد الخلايا البكتيرية سيكون أكبر إذا يوجد مصدرين للكربون عما هو الحال مع مصدر واحد وهذا المجموع الأكبر سيؤدى إلى كسب مكثف فى البيانات التى فيها البروتوزوا نشطة ومخرج هذا الوضع سيكون معدل منخفض أو معدل معقول لحد ما (أو كلاهما) للانهيار الحيوى للمركب عندما يهضم الوسيط الثانى بواسطة أنواع بكتيرية مختلفة.

و - قد يكون نوع منفرد من الكائنات مسئولا عن الانهيار الحيوى لكلا الجزئين العضويين فإن التنشيط قد ينتج من كبح للتخليق اللاحق للإنزيمات المطلوبة للتمثيل الهيمى لوسيط واحد بواسطة مادة وسيطة تكونت فى التمثيل الهيمى للمركب الثانى (كبح الممثل الهيمى) ، التنشيط قد يكون بواسطة مركب وسطي للنشاط للإنزيمات الموجودة فعلا أو بواسطة التدخل بواسطة وسيط واحد فى الامتصاص بواسطة خلية الوسيط الثانى (Harder and Dijkhuizen , 1982) .

تأثيرات مركب ما على الانهيار الحيوى للمركب الثانى تحدث تكراريا فى العديد من البيئات . هذا ولو أنه فى عدد من المركبات فإن المجاميع غير المعرفة التى تسبب تحطما وكمية المخالط الكيمائية والتعقيم ما إذا كان سيحدث تأثير أو لا يحدث وما إذا كان التأثير منشط أو مثبط وأسباب التحفيز أو الخفض مازالت غير معروفة بحسم أى مازالت فى مرحلة قبل النضج .

التنشيط Synergism

العديد من أنواع الانهيار الحيوى تتطلب أكثر من نوع واحد من الكائنات الحية . هذه التدخلات قد تكون ضرورية لحدوث الخطوة الأولى للتحول أو معدنة المركب وهذه التدخلات المختلفة تمثل أنواع عديدة من التنشيط التى فيها يقوم نوعين أو أكثر من الكائنات بتحويل المركب حيث لا يستطيع نوع واحد القيام بالعمل أو أن العملية يقوم بها

مخلوط من أنواع متعددة بسرعة أكثر عما هو الحال مع مجموع معدلات التفاعلات التي تتأثر بكل من الأنواع المنفصلة . لذلك فإن بعض التفاعلات تحدث في مخاليط الأنواع وليس في المزرعة النقية أو تحدث بسهولة أكثر في رابطة الأنواع المتعددة .

سوف نتناول أمثلة عديدة عن التنشيط لتوضيح هذه الظاهرة . عزلات *أرثروباكتا* و *ستربتوميسيس* معا قادرة لمعدنة مبيد الديازينون ولكن البكتريا وحدها لا تنتج ثاني أكسيد الكربون من هذا المبيد الحشري . مخلوط البسيدوموناس والأرثروباكتا تهضم مبيد الحشائش سيلفكس ولا يحدث ذلك مع كل نوع منفردا (Ou and Sitta , 1977) . للتنشيط يظهر مع الانهيار الأكثر سرعة لمركب بوديسيل -1- ديكلوركسيلات وهو مادة ذات نشاط سطحي بواسطة مخلوط من نوعي البكتريا عما هو الحال مع كل كائن منفردا . لقد تم وصف عدد من الميكانيكيات عن العلاقات التنشيطية ولكن بدون شك هناك ميكانيكيات أخرى لم تكتشف بعد :

أ - واحد أو أكثر من أنواع الميكروبات تعطي فيتامينات B والأحماض الأمينية أو عوامل نمو أخرى لولد أو أكثر من هذه الكائنات .

ب - أحد الأنواع ينمو على المركب محل الاختبار ويقوم بإجراء انهيار غير كامل لإنتاج واحد أو عديد من المنتجات العضوية والنوع الثاني يقوم بمعدنة النواتج والاستراكم ، النوع الثاني ينمو بشكل شائع على مركب وسطي في التسلسل .

ج - النوع الابتدائي الذي يقوم بالتمثيل التصادفي لمركب الاختبار لإنتاج منتج الذي لا يحدث له تمثيل لاحق والنوع الثاني يحطم هذا المنتج . لقد اتضح ذلك مع تحول مركب PCB بدون أن تتراكم المنتجات العطرية الكلورينية بواسطة نوعي البكتريا ولحد تحول PCB إلى البنزوات التي تحتوي على الكلورين الآخر يحدث معدنة للكلوروبنزوات (Fava , 1996) . هذه الميكانيكية تختلف عن الثاني في نوع نشاط المجموع الابتدائي وحيث أنها قد تستخدم المركب الأصلي كمصدر للكربون اللازم للنمو أو للتمثيل التصادفي فقط .

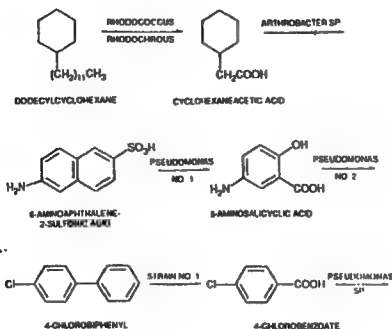
د - النوع الأول يحول الوسيط إلى ناتج تمثيل سام وهذا يعمل على بطيء التحول ولكن التفاعل يستقدم بسرعة إذا كان الفرد الثاني من الرابطة ذات التأثير المثبط . فقد السمية هذا قد يكون في بعض الأحيان من تتابع استخدام المثبط كمصدر للكربون للنمو ومن ثم قد يكون مرادف للميكانيكية (ب) هذا ولو أنه قد يتضمن نقل الأيدروجين بين الأنواع حيث الأيدروجين أو مكافئات الاختزال تتكون بواسطة أحد المجموع وتستخدم بواسطة الآخر .

العديد من أنواع البكتريا والفطريات القادرة على هضم السموم تتطلب واحد أو أكثر من عوامل النمو . هذه المتطلبات الخارجية لا تنمو على البيئة المسألة مع الوسيط تحت

الاختبار كمصدر منفرد للكربون لأنها تحتاج واحد أو عديد من فيتامينات B والأحماض الأمينية والبيورينات والبيريميدينات أو عوامل نمو أكثر تحقيداً. عدم قدرة الكائن على النمو فى بيئة بسيطة لا يعنى بالضرورة أن الكائن غير ذات أهمية فى الطبيعة بسبب أن نسبة مئوية عالية من الكائنات الدقيقة عضوية التغذية فى الأرضى والرواسب والماء تخرج عوامل نمو ومن ثم تسمح بتضاعف المغذيات الخارجية المسؤولة عن الانهيار الحيوى . فى هذه الهبات يوجد كلا للتكوين المستمر والاستخدام المستمر لعوامل النمو مما يؤدي إلى عائد أو تنفق ثابت للمغذيات الضرورية لتلك المتغذيات الخارجية التى تسكن فيها . فى الحقيقة فإنه قد يوجد نوعين من الكائنات التى يصعب إرضائها تصادفياً لأن كل منها يخرج ويزود قريبه أو زميله بعامل النمو المطلوب وهذا يعنى تبادل المنفعة الخاصة بالتغذية ويطلق عليها Syntrophy .

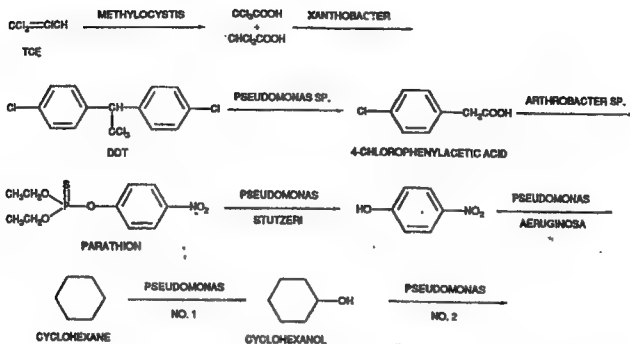
العديد من عوامل النمو مسؤولة عن التداخلات التنشيطية ولكن الفيتامينات والأحماض الأمينية فى الغالب تتضمن فى العملية إخراج فيتامين B12 كمثال مطلوبة للبكتريا حتى تنمو على حامض النتراكلورو أسيتيك أسيد منزوع الكلور (Jensen , 1957) وعوامل النمو التى تخرج بواسطة سلالة بسيدوموناس يبدو أنها مطلوبة بواسطة عزلة زانتوموناس كى تنمو وتهسم دودوسيل نرايمثيل أمونيوم بروميد (Dean – Roymond and Alexander , 1977) .

عدد كبير من الجزئيات المخلفة يتحول إلى منتجات عضوية والقليل يحدث له معدلة وقد لا تحدث على الإطلاق . حتى البكتريا الهوائية والفطريات فى المزرعة النقية فى الغالب تحول قليل أو لا تحول مصادرها من الكربون والطاقة إلى ثانى أكسيد الكربون . هذا ولو أن بعض الأنواع فى الطبيعة تقوم بالتمثيل التصادفى مع غيرها التى تستخدم نواتج جيرانها كمصادر للكربون والطاقة للنمو . العديد من الأمثلة موجودة فى الشكل (٦-٧) . النوع الأول فى كل حالة يقوم بتحويل المركب الابتدائى إلى منتج يتراكم فى مزرعة أحد الأنواع ولكن المركب يتحطم إذا كان النوع الثانى موجوداً .



شكل (٧-٦) : الارتباطات التنشيطية التي تؤدي إلى تحطيم كامل لمركب بودوسيل سيكلوهكسان (Feinberg et al., 1980) ومركب ٦-أمينو نفتالين ٢-سلفونيك اسيد (Sylvestre et al., 1986) ومركب ٤-كلوروبيفينيل (Nortemann et al., 1986) . (1989)

الكائنات التي تقوم بالتمثيل التصادفي لا تقوم بمعدنة الوسائط العضوية الخاصة بها ومن ثم تكون مسئولة عن تراكم المنتجات العضوية . هذا ولو أن العديد من هذه المنتجات تعتبر مصادر للكربون لكائنات أخرى وتعتمد نموها ولذلك يعتبر التراكم انتقالاً Transitory . العديد من الأمثلة موجودة في الشكل (٦-٨) . كل من هذه الأشكال تحصل عليها من دراسات مزارع معرفة . هذا ولو أن نفس الأنواع من العلاقات تحدث بدون شك في الطبيعة ومن ثم فإن المادة الوسيطة في التحول تكون عند مستويات منخفضة أو غير ممكن الكشف عنها في البيئات الطبيعية والمركب الأصلي يعمل بوضوح بواسطة التمثيل التصادفي لإنتاج سيكلوهكسانون والآخر يمكن أن يستخدم كمصدر للكربون بواسطة البكتيريا الهوائية وكتابع فإن سيكلوهكسان يحدث له معدنة في غياب التربة ورواسب البحار . هذا ولو أن النوع الثاني في بعض الارتباطات وكذلك النوع الأول قد يعمل فقط بواسطة التمثيل التصادفي ومن ثم تتراكم منتجات الثاني .



شكل (٦-٨) : ارتباط نوعين ولتي فيهما ينمو النوع الثاني على ناتج التمثيل التصانفي لمركب (Uchiyama et al., 1972) والدبت (Pfaender and Alexander, 1972) TCE والباراثيون وكذلك مركب السيكلوهكسان .

أساس بعض التنشيطات يتمثل في تحطيم التوكسين الذي يتكون بواسطة من الأنواع . في بعض تفاعلات الانهيار الحيوي فإن المجموع الذي يعمل على المركب الكيميائي في الأصلي يكون ناتج تمثيل Metabolite الذي يقوم بتنشيط سواء النوع الابتدائي أو النوع المشترك في الخطوة الأخيرة في تتابع التمثيل هذا ولو أنه إذا كان منتج التوكسين له كائن قريباً من ذلك الذي يحطم المثبط فإن النوع الحساس يستمر في أداء وظيفته دون مواراة أو اختباء . في معظم هذه التنشيطات التي درست فإن النوع الأول يخلق جزيء ضار عليه هو نفسه والنوع الثاني يستخدم هذا المركب كمصدر للكربون والطاقة أو كليهما . هذا بينما النوع الثاني من الكائنات قد يعمل بطريق مختلف لحد ما كما في تحول ن - (٤,٣ - دايكلوروفينيل) - بروبيون أميد (المبيد العشبي بروبانيل) بواسطة فطر بنسيليوم بسكاريوم إلى ٤,٣ - دايكلورواثيلين وهو المركب الذي يثبط الانهيار الحيوي المتقدم للبروبانيل ولكن السمية تبقى بواسطة جيوتريكوم كاتينيم والفطر الذي يحدث ديمرة لمشتق الأنيلين لإنتاج ٣,٤ و ٤,٤ - تتراكلوروازو بنزين . أنواع الميكروبات التي تمثل مركبات النيترو تنتج النتريت بشيوع وهو سام للعديد من الكائنات الراقية والدقيقة ولكن العديد من البكتيريا والفطريات قادرة على تحطيم البنزين بواسطة تحويلها إلى أمونيوم ، أكاسيد النتروجين والنتروجين وفي بعض الأحيان نترات .

نقل الأيدروجين بين الأنواع تمثل نوع متميز من التنشيط . في جزء من هذه العملية فإن هذا الارتباط يعتمد كذلك على التحطيم والهدم بواسطة النوع الثاني للتوكسين الناتج بواسطة الأول . في هذه الحالة فإن المنشط هو الأيدروجين وهو يمثل من الناحية التمثيلية قوة اختزال لا يحتاج عليها المجموع الابتدائي . التفاعل الذي يجرى بواسطة كل من نوعي البكتريا اللا هوائية هو :



للتأثير الصافي لهذين النوعين من الكائنات يتمثل في إنتاج الميثان والخلات من الايثانول وسمية الأيدروجين للكائن الأول تخفف أو تلطف بواسطة النوع الثاني (Reddy et al., 1972).



الوسائط الأخرى قد تعمل تنشيطيا بواسطة مخاليط من الكائنات اللا هوائية في تتابع يتضمن كذلك بين الأنواع التي تنقل الأيدروجين . لقد وصفت مزاملة أو مرافق بها ثلاثة أنواع وفيها يتحول مركب ٣-كلوروبنزوات لا هوائيا إلى الميثان . البكتريا الأخرى تحول :

أ - ٣-كلوروبنزوات إلى بنزوات .

ب- البنزوات إلى الأمينات والأيدروجين وثاني أكسيد الكربون .

ج - $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ لإعطاء الميثان .

القوة الاختزالية تفقد الهالوجين الاختزالي لمركب ٣-كلوروبنزوات بنائي من الكائن المسئول عن الخطوة الثانية (Dolfig and Tiedje , 1986) .

الافتراس Predation

أي بيئة تحتوي على كثافة عالية من البكتريا أو كتلة حيوية كبيرة للفطريات في العادة تحتوي على كائنات دقيقة تعمل كمفترسات أو طفيليات وبعضها يسبب التحلل Lyses هؤلاء السكان المفترسون أو المتطفلون أو التي تقوم بالتحلل قد تؤثر على الانهيار الحيوي الذي يجرى بواسطة البكتريا والفطريات . التأثير يكون في الغالب ضارا ولكنه قد يكون مفيدا .

من بين المفترسات والطفيليات التي وجد في الأراضي والرواسب والمياه السطحية والأرضية هي البروتوزا والبكتيريوفاج والفيروسات التي تؤثر على الفطريات والميكوبكتريا والاكراسيباليس والكائنات التي تنتج إنزيمات تحطم جدر خلايا الفطر

والبكتيريا ومن ثم تسبب تحللها . من هذه المجاميع العديدة معروف فقط أن البروتوزوا تؤثر على الانهيار الحيوى . هذا لا يعنى أن المجاميع الأخرى غير هامة وإنما لم يتحصل على دليل يؤكد دورها بعد .

البروتوزوا تتضاعف تقليدياً بواسطة التغذية على البكتيريا . فى البيئات التى توجد هذه الحيوانات الميكروسكوبية بوفرة فإن رعيها قد يقل بشكل ملحوظ على عدد البكتيريا حيث أن 10^{10} وحتى 10^{11} من البكتيريا قد تستهلك للسماح بانقسام البروتوزوا الفردية . هذا ولو أنه ليس الآن مقتصرأ على قيام البروتوزوا بالتأثير على نشاط البكتيريا عن طريق الرعى أو التهامها فقط ولكنها قد تسهل تدوير المغذيات غير العضوية المحددة (خاصة الفوسفور والنيتروجين أو تخرج عوامل نمو ضرورية) . فى بعض البيئات تكون البروتوزوا ضئيلة غير كثيفة وليست نشطة على وجه الخصوص ومن ثم فإن دورها يعتمد لحد كبير على الظروف السائدة .

الرعى النشط يتطلب كثافة ضحية أكبر من 10^{10} وحتى 10^{11} من الخلايا البكتيرية لكل مليلتر أو مع البيئات غير المائية لكل سنتيمتر مكعب . تحت هذا الحد الحرج من كثافة البكتيريا تكون تغذية البروتوزوا غير هامة أو غير منطقية على نفس المنوال عندما يقوم الوسيط بتركيزات عالية فى المزارع الغنية التى تحتوى على البروتوزوا فإن المفترسات سوف تتغذى على البكتيريا لجعل كثافتها أقل إلى حوالى 10^6 خلية لكل مليلتر . لذلك قام البعض بالفراض أن ما يقارب واحد بيكوجرام من مصدر الكربون سوف يعضد خلية بكتيرية واحدة فإن حجم مجموع البكتيريا 10^6 بكتريا لكل مليلتر يتوقع فى البيئة الغنية التى تحتوى على 10^6 ميكروجرام من الوسيط العضوى لكل مليلتر (10^6 مللجم / لتر) بدلا من كثافة الخلية فى بعض الأحيان تكون حوالى 10^6 خلية لكل مليلتر فقط (Di Geronimo et al., 1979) هذا ولو أن الحد الحرج 10^6 خلية / مليلتر ليس لنوع بكتيرى منفرد ولكن لكل الضحايا أو الفرائس ومن ثم فإن وفرة نوع منفرد قد تنخفض تحت الحد الحرج عندما يكون نوع آخر على كثافات عالية من الخلايا . كمثال إذا كان النوع (A) موجود عند 10^6 خلية / مليلتر والنوع (B) عند 10^6 / مليلتر والنوع (C) عند 10^6 / مليلتر فإن الرعى غير الاختيارى سوف يقلل المجموعات الثلاثة لكثافة نهاية حوالى 10^6 / مليلتر ولكن المخلوط سوف يحتوى على 10^6 (A) ، 10^6 من (B) ، 10^6 من (C) لكل مليلتر (Mallory et al., 1983) .

فى البيئات التى تكون فيها الميكروبات نشطة ومتوفرة فإن تأثير البروتوزوا يعتمد على معدل رعيها ومعدل الانهيار الحيوى أو للتحويل الذى يتطور فى توازى مع النمو والتضاعف البكتيرى . إذا كان الرعى بطيء وتضاعف البكتيريا سريع فإن البروتوزوا سيكون لها تأثير قليل أو لا تأثير وإذا كان معدل الاقتراض سريعاً (كالأذى يحدث عندما يكون مجتمع البكتيريا جميعا كبير) ونمو نوع البكتيريا الخاص الذى يسبب الانهيار يكون

بطيئاً وهنا قد يكون للبكتريا تأثير كبير . هذا التضاعف البطيء يميز البكتريا التي تنمو على تركيز منخفض من الجزيء العضوى وتقليدياً عند مستويات أخرى من K_s . عند هذه التركيزات المنخفضة فإن كثافة النوع الذى يقوم بالانهيار الحيوى قد تنخفض بالرغم من وجود الوسيط لوحدة حيث تستطیع الكائنات استخدامه . لقد اتضح ذلك عن طريق ما أسفرت عنه الدراسات من أن البروتوزوا الفطرية أو الطبيعية ليس لها تأثير على معدنة ٤ - نيتروفينول عند مستويات ٥٠ ، ٧٥ أو ١٠٠ مللج / لتر فى عينات ماء البحيرة التى حقنت ببكتريا كورينيبياكتريوم التى تستخدم نيتروفينول ولكنها تحدث خفض ملحوظ فى التحول وتمنع نمو البكتريا عندما يضاف المركب بمعدل ٢٦ مللج / لتر (Zaidi et al., 1989) . هذا ولو أن عدد كافى من الخلايا قد يقاوم هجوم البروتوزوا ولذلك عندما تنتهى فترة الاقتراس فإن البكتريا ذات مقدرة التمثيل المطلوبة تستطيع النمو وتحطيم المركب الكيمىائى (Ramadan , et al., 1970) . الرعى النشط ينتهى تقليدياً عندما تخفض البروتوزوا كثافة كل البكتريا الحساسة لما يقارب ١٠ خلية / مليلتر .

كما نوقشت قبلاً فإنه فى مياه المجارى والمياه العذبة الأخرى توجد العديد من البروتوزوا وعدد كبير من البكتريا الطبيعية تعمل كفرائس ، فترة الأكلية قبل الانهيار الحيوى الفعال قد تنخفض نتيجة التغذية بواسطة هذه الحيوانات وحيدة الخلية . مرحلة الأكلية تتدم طالما كان الرعى أو الاقتراس مكثف . بمجرد خفض معدل الاقتراس وفى العادة بسبب النقص فى العدد الكلى للبكتريا كى تعمل كفرائس ، الخلايا الباقية من البكتريا القادرة على هدم المركب الكيمىائى محل الاهتمام تبدأ فى التضاعف والفترة النشطة لانتهيار الحيوى تبدأ (Wiggins et al., 1987) .

على العكس فإن البروتوزوا فى بعض الأحيان تنشط النشاط الميكروبي . لقد تأكد هذا كمثال فى الهدم المحفز للزيت الخام بواسطة مخلوط البكتريا فى وجود ذات الأهداب كوليبديوم كولبودا . على نفس المنوال فإن التأثيرات التنشيطية على معدل انهيار مكونات النسبات أو مادة خاصة قد لوحظت مع عدد من ذرات الأسواط وذرات الأهداب . السبب الأكثر قبولاً لهذا التحفيز يتمثل فى إعادة تكوين الفوسفور أو النتروجين أو كلاهما . فى البيئات التى تكون فيها تركيزات الفوسفور أو النتروجين غير العضوى منخفضة جداً لدرجة أنها تحدد النمو الميكروبي فإن الفوسفور والنتروجين يتم بناؤها بواسطة البكتريا أو الطحالب أو الفطريات والقليل يكون ميسراً للأنواع الهامة فى عملية الانهيار الحيوى الخاصة حيث يكون معدل التحول الميكروبي منخفضاً . هذا ولو أن الكائنات التى تقوم بالرعى أو الاقتراس تستهلك جزء من الكتلة الحيوية الميكروبية وتخرج بعض من الفوسفور أو النتروجين فى المادة التى تستهلكها . هذا الفوسفور والنتروجين يكون حينئذ ميسراً للاستخدام بواسطة البكتريا والفوسفور للنشطة فى عملية الانهيار الحيوى . إعادة تكوين الفوسفور والنتروجين هذه تمثل معدنة الفوسفور والنتروجين ويعتقد أنها هامة فى

التربة والمياه العذبة ومياه البحار (Anderson et al., 1986 , Coleet et al., 1970 ,) . تقوم البروتوزوا كذلك بلفراز عوامل النمو حيث أنها تقوم بتناول وهضم البكتيريا ومن ثم فإنها قد تحفز الانهيار الحيوي بواسطة المغذيات الخارجية (Huang , et al., 1981) ولتسى تعتمد على أنواع أخرى للحصول على الفيتامينات والأحماض الأمينية وغيرها من عوامل النمو المستخدمة .

النباتات النامية Growing plants

مع الإنبات تقوم التربة في الحال وعلى الفور بتحويل الجذور للنباتات النامية وهذا هو المكان الذي يعرف بالريزوسفير وهذه هي المنطقة التي يحدث فيها النشاط الميكروبي المكثف . هذا النشاط يمثل تتابع عدد كبير من البكتيريا التي تستخدم المركبات العضوية البسيطة التي تفرز وتخرج باستمرار بواسطة جذور النباتات خلال المراحل النشطة لتطورها . من رؤية المجتمع الكبير من البكتيريا النشطة في عملية التمثيل في منطقة الريزوسفير ليس من غير المتوقع أن معدلات الانهيار الحيوي (بعض المركبات على الأقل تكون أكثر سرعة في الريزوسفير عما هو الحال في المناطق خارج تربة الريزوسفير أو في التربة الموجودة تحت الخضرة عما هو الحال في الأرض البور . كمثال فإن معدنة العديد من للمواد ذات النشاط السطحي تتراوح من ١,١ وحتى ١,٩ مرة أسرع في ريوسفير العديد من النباتات عما هو الحال مع تربة غير الريزوسفير ، كما أن الكثير من بنز (a) أنثرائين والكريسينين وبنزو (a) بيرين ، دابنيز (a , h) أنثرائين تختفى من الأراضي ومن ثم تعضد بنجليات للراى عميقة الجذور عما هو الحال مع تربة الأرض البور (Aprill and Sims , 1990) . بالإضافة إلى ذلك وبسبب أن TCE يتحلل بشكل أكثر سهولة في الريزوسفير عن تربة غير الريزوسفير فإن استخدام النباتات النامية لتحفيز الانهيار الحيوي للأراضي الملوثة بمركب TCE قد اقترح (Walton and Anderson , 1990) .

في السنوات القليلة الأخيرة لاقى اقتراب الانهيار الحيوي في منطقة الريزوسفير الكثير من الاهتمام . السبب في ذلك إمكانية تضخم المجتمعات النشطة الميكروبية حول الجذور وقيامها بتعطيل السموم . لقد تكلد ذلك من خلال العديد من الدراسات والبحوث . كمثال ما لوحظ من التنشيط في الانهيار الحيوي للاندروكربونات الأليفاتية بواسطة نمو نجيل الراى (Lolium perenne) وتطهير النغائلين في حقل الاختبار بواسطة حشيشة بالقو (Buchloe dectyloides) ومعدنة بنزو (الفأ) بيرين بواسطة حشيشة Festuca arundinacal ومركب PCP بواسطة (Agrpyron desortorum) . هذا ولو أنه في بعض الأحيان يكون وجود النباتات بدون تأثير كما في حالة انهيار البنزين في الأراضي المزروعة بالبرسيم .

الانهيار الحيوى اللا نهائى Anaerobic biodegradation

الانهيار الحيوى تحت الظروف الهوائية من الموضوعات التى لاقت الكثير من الاهتمام والتطبيق ولكن فى السنوات الأخيرة بدأ اقتراب التحول اللا هوائى يلقى الاهتمام . أظهرت الدراسات الحديثة أن البكتيريا التى تعمل تحت الظروف اللا هوائية Anarobiosis عرضة للتنوع ويمكنها أن تحطم العديد من المركبات . العديد من هذه الوسائط يمكن أن تمثل فى وجود الأكسجين وفى الغالب أكثر سرعة ولكنه فى بعض الأحيان يكون أكثر بطئا عما هو الحال تحت الظروف اللا هوائية . مع بعض الجزيئات ولو أن التحولات المعروفة فقط تحدث عندما يكون الأكسجين غير موجود وهذه المركبات تظل ثابتة فى المواقع الهوائية ولكنها تختفى ببطء تحت الظروف اللا هوائية .

بعض البيئات تنسم بخلوها من الأكسجين . فى بيئات أخرى يستنزف الأكسجين بواسطة الميكروبات الهوائية التى تعمل بداية على المواد العضوية . البكتيريا الهوائية والفطريات يحدث لها إحلال وتصبح الأنواع القادرة على العمل مع مستقبلات الكترون أخرى هى السائدة ولكن العديد من المواقع تحوى بكتيريا تستخدم الفترات أو السلفات والحديد أو ثالى أكسيد الكربون كمستقبلات الكترون . نتيجة لاستخدام المستقبلات غير العضوية تتكون النتروجين والأكسيد النتروجينية والكبريتيد وأيون الحديدوز أو الميثان . عندما يكون مستوى الفلوث عاليا وعندما تكون الملوثات غير عالية السمية على الكائنات الدقيقة فإن العمليات محل الاهتمام يجب أن تكون لا هوائية . ليست هذه التحولات فقط هى الهامة فى الانهيار الحيوى ولكن العديد من تكنولوجيات الانهيار الحيوى صممت على وجه الخصوص لاستثمار الأنشطة اللا هوائية خاصة مع التفاعلات التى تحدث بسرعة عندما يكون النظام خالى من الأكسجين .

الأنواع الفردية من الميكروبات اللا هوائية نادرا ما تقوم بعمل تحول مكثف لمعظم المركبات إلى ثالى أكسيد الكربون . كقاعدة فإن النوع المنفرد يجرى فقط جزء من تتابع الخطوات الضرورية لمعدنة الجزيئات العضوية ولكن الأنواع المسنولة عن التحول الابتدائى توجد تصادفيا مع غيرها من الميكروبات اللا هوائية التى تقوم بإجراء الخطوات الأخيرة . فى بعض الحالات قد تشترك ثلاثة أنواع مختلفة من البكتيريا كما هو الحال مع تحطيم ٣-كلوروبنزوات (نوقش قبلا من التنشيط) . العديد من المركبات تمثل لا هوائيا كما هو موضح فى الجدول (٦-٦) . بعض الكيمائيات ولو أنها تتدهار لا هوائيا فى بيئة ما ولكنها لا تهدم فى بيئة أخرى وعلى الأقل فى خلال فترات الاختبار .

جدول (٦-١) : المركبات التي تنهار تحت الظروف اللا هوائية

Chloroalkanes and Alkenes	Benzoates
Carbon tetrachloride	Benzoate
Chloroform	2-, 3-, and 4- Chlorobenzoate
Vinyl chloride	3,4- and 3,5 - Dichlorobenzoate
1,1,1- Trichloroethane	Toluene
Trichloroethylene	Ethylbenzene
1,1,2- Tetrachlorethane	o- and m- Xylene
Tettachloroethylene	
	Others
Phenols	Highly chlorinated PCBs
Phenol	Dimethyl phthalate
2- and 3- Chlorophenol	Pvidine
2,4- and 2,5- Dichlorophenol	Quinoline
Trichlorophenols	m- and p- Cresol
Tetrachlorophenols	2,4 - D
Pentachlorophenol	2,4,5 - T
2,3 - , and 4- Nitrophenol	Diuron
	Linuron

من الاهتمامات الخاصة المركبات التي تمثل لا هوائية ولكن ليس بواسطة البكتريا أو الفطريات عندما يوجد الأكسجين . مع هذه الجزئيات فإن التحولات اللا هوائية فقط هي التي تؤدي إلى تحطيم الجزئيات ومن ثم تكون أساس عملية المعالجة الحيوية . الوسائط التي تشمل PCB's عالي الكلور ، هكساكلوروبنزين ، ٦,٢ - دايثروتولوين ، ٥,٣ - دايثروبينزويك أسيد ، ددت . هناك ميل أن بعض الوسائط التي يعتقد الآن أنها تنهار لا هوائياً فقط مستوجد في النهاية حدث لها تمثيل بواسطة الميكروبات الهوائية ولكن هذا الاكتشاف أن يغير من الاستنتاج أن العملية تجري جيداً عندما لا يكون الأكسجين متوفراً أو متاحاً . في بعض الحالات كما في حالة هكساكلورو سيكلوهكسان فإن التحول يتقدم مع أو بدون الأكسجين ولكن التحول يكون أكثر سرعة .

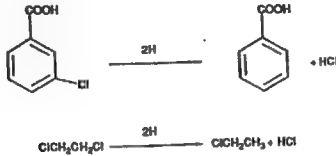
ولسو أن بداية التمثيل اللا هوائي لبعض المركبات يتم الكشف عنه في الحال بعد إدخالها في البيئة المناسبة ، الأكلة على فترات متناهية في الطول مطلوبة قبل الاختفاء الملحوظ للأخرى والتي تاكلت . هذه الأكلة قد تتطلب عدة أشهر وقد الكلورة الاختزالية

للبنزوات الكلورينية أو البنزينات قد يكون له مراحل أقلية على امتداد ٦ شهور (Mohn and Tadjé, 1992). في حالة البنزوات أو ٢ - أو ٣ - هيدروكسي بنزوات فإن البيئة اللا هوائية الغنية التي تعمل على هذه المركبات تتطور فقط بعد ١٨ شهر (Sahm et al., 1986).

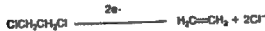
السؤال هو هل عملية المعالجة الحيوية تؤدي إلى تراكم المنتجات العضوية كما نأكد في حالات كثيرة وهناك ميل أن هذه المنتجات يمكن أن تتحطم هوائيا . لذلك فإن المونوكلوروبنزين أو المركبات التي تتراكم في تمثيل PCB's تحت ظروف نقص الأكسجين يمكن أن تتحول هوائيا (Bedard et al., 1987). هذه العمليات ثنائية المرحلتين تتضمن مرحلة ابتدائية لا هوائية يتبعها مرحلة هوائية نهائية تمثل الوسائل المشجعة لمعدنة بعض الملوثات الثابتة .

بمسبب السمية على الثدييات وثبات العديد من الجزيئات عالية الكلورين وحساسيتها للبكتريا اللا هوائية فقد ركز الاهتمام على فقد الكلورة الاختزالية التي تمثل خطوات التمثيل الأولى والحرية . فقد الكلورة الاختزالية أو أكثر عمومية فإن فقد الهالوجينية الاختزالية قد تؤدي إلى إحلال ذرة أو اثنتين من الهالوجينات مع واحد أو اثنتين من الأيدروجينات (الشكل ١-٩). في المعادلة الثالثة في الشكل (٦-٩) فإن الوسائط تقليديا تكون هاليدات الأكليل والهالوجينات تزال من ذرات الكربون المجاورة مع تكوين رابطة زوجية بين أزواج ذرات الكربون . التحول يتطلب نشاط ميكروبي وليس مؤكدا ما إذا كانت الكائنات الدقيقة تحفز الاختزال إنزيميا أو تنتج مختزلة فقط تعمل لا إنزيميا كي تقوم بإزالة الهالوجين . الكلورة الاختزالية تتأكسد في الأراضي الفقيرة في الأكسجين والرواسب والحماة وهي مسؤولة عن المراحل الابتدائية في تمثيل PCB's عالية الكلورة والاكالات الهالوجينية والأثيلينات (مثل الكلوروفورم والمثيل كلوريد والتراي والتتراكلورواثيلين) والمبيدات الكلورينية الثابتة (مثل الدنت ، ديلرين ، توكسافين ، للدين) والجزيئات الهالوجينية الأخرى . في الغالب فإن العملية تجري بواسطة مجموع أو مختلط البكتريا والمزارع النقية التي يحصل عليها تقليديا بصعوبة إذا لم يكن مستحيل . في بعض الحالات فإن تفاعل فقد الكلورة نفسه يعمل كمستقبل للإلكترونات بما يسمح بنمو الكائن .

A. REMOVAL OF ONE CHLORINE



B. REMOVAL OF TWO CHLORINES



شكل (٦-٩) : فقد الهالوجينية الاختزالى التقليدى

الإمداد غير الملائم لمستقبلات الإلكترون في الغالب تحدد التحولات اللا هوائية . هذا ولو أن بعض مجتمعات الكائنات الدقيقة اللا هوائية تكون قادرة على النترات أو السلفات أو ك ٢١ / بيكربونات أو الحديدك كمستقبلات للإلكترون لتحطيم المركبات التي تقوم بهدمها . على سبيل المثال فإن مخلوط الكائنات الدقيقة وجدت قادرة على هدم البنزوات ومركب ٤-كلوروبنزوات لا هوائيا ولكن إذا كانت النترات فقط موجودة (Genthner et al., 1989) . هذه التفاعلات لا تحطم الجزئيات العضوية فقط ولكنها تختزل مستقبل الإلكترون النترات أو السلفات و ك ٢١ / بيكربونات إلى النتروجين وأكاسيد النتروجين والسلفيد والميثان على التوالي . إذا كانت جميع مستقبلات الإلكترون الثلاثة توجد تصادفها فإن النترات كخاصية يمثل في البداية ثم تختفى واختزل السلفات يتبعها ثانياً وفي النهاية يتكون من الميثان من ثاني أكسيد الكربون . الحديدك قد يعمل كمستقبل للإلكترون بما يسمح لبعض الكائنات كي تؤكد البنزوات والفينول والعديد من المركبات العطرية البسيطة الأخرى والفينيل كلوريد لا هوائيا (Lovely et al., 1981) . لقد اتضح أن بعض أنواع البكتريا قادرة كذلك على استخدام حامض الديال كمستقبل للإلكترون في غياب الأكسجين . هذا ولو أن السلفات في بعض الأحيان قد يتبط التحولات اللاهوائية كمثال فقد الهالوجينية الاختزالى للمركبات العطرية والنترات قد يكون لها تأثيرات ضارة . هذا فإن إمداد السلفات والنترات في البيئات اللا هوائية في الغالب تكون محدودة وتكوين الكميات الإضافية تتطلب كائنات هوائية حيث أنه إذا تم استنزاف الإمداد كما يحدث عندما تكون الكمية سهلة التيسر من الكربون في موقع ما يكون كبيراً ومن ثم فإن التحول اللا هوائي قد يتوقف .

البحوث الحديثة أوضحت سر المقرة غير المميزة للكائنات اللا هوائية كما في الدراسات السابقة لانهيار العديد من الملوثات وهذه البكتريا قد تكون هامة بوجه خاص مع المركبات التي لا تمثل بواسطة الميكروبات الهوائية . في معظم الحالات تحصل على هذه التقارير من البحوث على المزارع النقية وليس من البيئات الطبيعية أو الملوثة ومن الشائع حدوث الانهيار مع النترات والسلفات والحديد وفي بعض الأحيان ثلثي أكسيد الكربون كما تتطلبها مستقبلات الالكترون . بسبب أن إمداد النترات والسلفات على وجه الخصوص وفي معظم البيئات اللا هوائية محدودة لذلك فإن درجة هذه التحولات في الطبيعة تبقى غير مؤكدة . هذه التحولات اللا هوائية تكتسب مع البنزين في غياب رواسب القاع في وجود السلفات وثاني أكسيد الكربون والحديد كمستقبلات للالكترون ، للتولين والزيلينات في المنطقة الصلبة تحت الماء والمياه الأرضية مع الإمداد بالنترات أو السلفات ، النفتالين في عواميد الرواسب في وجود النترات ، والبرستان في رواسب الطبقة الصلبة تحت الماء في وجود النترات ، بعض الألكانات في المزارع الميكروبية المقواة بالسلفات أو النترات ودرجة محدودة الميثيل نافثالينات ، البيفينيل والانثراكينون في المزارع الغنية (Genthner et al., 1997) .

هذا ولو أن العديد من الجزئيات العضوية تظل ثابتة في البيئات اللا هوائية سواء كانت طبيعية أو ملوثة . بعض من هذه المركبات معروف عنها أنها قابلة للانهيار أو يحدث لها تمثيل في الطبيعة أو في بعض المواقع الملوثة لأسباب غير واضحة والتحولات ليست كما يحدث بسبب ندرة توزيع الكائنات الدقيقة أو لغياب مستقبلات الالكترون المناسبة ، الإمداد المحدود للنترات والسلفات في البيئات ناقصة الأكسجين ، التوكسينات توجد في مواقع فردية ، أو أن الحاجة للأكسجين ليس كمستقبل للالكترون ولكن بسبب أن الأكسجين مادة متفاعلة في خطوة الأكسدة الفعلية . العديد من المركبات التي سجل أنها تقاوم الانهيار اللا هوائي مدونة في الجدول (٦-٧) . في هذه الأمثلة فإن بعض التحول وليس المعدنة قد تحدث أو يتقدم التفاعل إذا كانت الفترات طويلة بما فيه الكفاية حتى تحدث الأكلمة . مازالت التفاعلات بطيئة أو غير كاملة .

جدول (٦-٧) : المركبات المقاومة للانهيار اللا هوائي

Compounds	Reference
Benzene	Langenhoff et al., (1996) , Ball and Reinhard (1996)
Three – to five – ring PAHs	Holliger and Zehnder (1996) , Genthner et al.,(1997)
Benzothiophene , benzofuran	Licht et al., (1996)
Anthracene	Bauer and Gapone (1985)
2-and 4- Chlorobenzoate	Horowiz et al., (1983)
Chlorobenzene	Acton and Barker (1992)
Aniline , 4- toluidine	Hallas and Alexander (1983)
1- and 2- Naphthol , pyridine	Fox et al., (1988)
3,3'- Dichlorobenzidine	Boyd et al., (1984)
Saturated alkanes	Zehnder and Svensson (1986)

REFERENCES

- Acton, D.W., and Barker, J.F., J. Contam. Hydrol. 9, 325-332 (1992).
- Anderson, O.K., Goldman, J.C., Caron, D.A., and Dennett, M.R., Mar. ecol. : Perog. Ser. 31, 47-55 (1986).
- Bossert, I., and Bartha, R., in Petroleum Microbiology (R.M. Arlasd, ed.), pp. 435-473. Macmillan, New York, 1984.
- Burkholder, P.R., in "Symposium on Marine Microbiology (C.H. Oppenheimer, ed.) pp. 133-150. Thomas, Springfield, IL, 1963.
- Cole, C.V., Elliott, E.T., Hunt, H.W., and Coleman, D.C., Microb. Ecol. 4, 381-387 (1978).

- Daughton, C.G., Cook, A.M., and Alexander, M., Appl. Environ. Microbil. 37, 605-609 (1979).
- Dauh-Yentumi, S., and Kuwatsuka, S., Soil Sci. Plant Nutr. 26, 541-549 (1980).
- Egli, T., Adv. Microb. Ecol. 14, 305-386 (1995).
- Epuri, V., and Sorensen, D.L., in "Phytoremediation of Soil and Water Contaminants" (E.L. Kruger, T.A. Anderson, and J.R. Coats, eds), pp. 200-222. American Chemical Society, Washington, Dc, 1997.
- Fava, F., Chemosphere 32, 1477-1483 (1996).
- Fox, P., Suidan, M.T., and Pfeffer, J.T., J. Water Pollut. Control. Fed. 60, 86-92 (1988).
- Genthner, B.R.S., Priced, W.A., II, and Pritchard, P.H., Appl. Environ. Microbial. 55, 1472-1476 (1989).
- Gunther, T., Dornberger, U., and Frische, W., Chemosphere 33, 203-215 (1996).
- Hallas, I.E., and Alexander, M., Appl. Environ. Microbial. 45, 1234-1241 (1983).
- Hess, T.F., Schmidt, S.K., Siulverstein, J., and Howe, B., Appl. Environ. Microbial. 56, 1551-1555 (1990).
- Jobson, A., McLaughlin, M., Cook, F.D., and Westlake, D.W.S., Appl. Microbial. 27, 166-171 (1974).
- Johannes, R.E., in Advances in Microbiology of the Sea (M.R. Droop and E.J.F. Wood, eds), Vol. 1, pp. 203-213. Academic Press, London, 1968.
- Klecka, G.M., and Maier, W.J., Biotechnol. Bioeng. 31, 328-333 (1988).
- Knaebel, D.B., and Vestal, J.R., Can. J. Microbiol. 38, 643-653 (1992).
- Lewis, D.L., Freeman, L.F., III, and Watwood, M.E., Environ. Toxicol. Chem. 5, 791-796 (1986).
- Lovley, D.R., Woodward, J. C., and Chapelle, F.H., Appl. Environ. Microbial. 62, 288-291 (1996b).

- Mallory, L.M., Yuk, C.S., Liang, L.N., and Alexander, M., *Appl. Environ. Microbiol.* 46, 1073-1079 (1983).
- Murakami, Y., and Alexander, M., *Biotechnol. Bioeng.* 33, 832-838 (1989).
- Nelson, M.J.K., Montgomery, S.O., O'Neill, E.J., and Pritchard, P.H., *Appl. Environ. Microbiol.* 52, 383-384 (1986).
- Nortemann, B., Baumgarten, J., Rast, H.G., and Knackmuss, H.J., *Appl. Environ. Microbiol.* 52, 1195-1202 (1986).
- Owens, J.D., and Legan, I.D., *FEMS Microbiol. Rev.* 46, 419-432 (1987).
- Painter, H.A., Denton, R.S., and Quarumby, C., *Water Res.* 2, 427-447 (1968).
- Parr, J.F., and Smith, S., *Soil Sci.* 118, 45-52 (1974).
- Qiu, X., Leland, T.W., Shah, S.I., Sorensen, D.L., and Kendall, E.W., in "Phytoremediation of soil and Water Contaminants" (E.L. Kruger, T.A. Anderson, and J.R. Coats, eds.), pp. 186-199. American Chemical Society, Washington, DC, 1997.
- Ramadan, M.A., El-Tayeb, O.MN., and Alexander, M., *Appl. Environ. Microbiol.* 56, 1392-1396 (1990).
- Rubin, H.E., Subba-Rao, R.V., and Alexander, M., *Appl. Environ. Microbiol.* 43, 1133-1138 (1982).
- Steffensen, W.S., and Alexander, M., *Appl. Environ. Microbiol.* 61, 2859-2862 (1995).
- Sylvestre, M., Masse, R., Ayotte, C., Messier, F., and Fauteux, J., *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 21, 192-195 (1985).
- Tiedje, J.M., Fries, M., Chee-Sanford, J., and Cole, J., in *Trans. 15th World Congr. Soil Sci.*, Vol. 4a, pp. 364-374, 1994.
- Walker, A., *Proc. Br. Crop. Prot. Conf. Weeds*, 13th, 1976, vol. 2, 635-642 (1976).
- Zaidi, B.R., Murakami, Y., and Alexander, M., *Environ. Sci. technol.* 23, 859-863 (1989).

الباب السابع

التنبؤ بنوعية وخصائص منتجات عمليات الانهيار الحيوى

الأسباب العملية التى تستدعى الحاجة لمعلوماتية عن نواتج الانهيار الحيوى سبق الإشارة إليها عند تناول تأثير التركيب الكيميائى على الانهيار الحيوى . لقد ذكرنا أنه يوجد للعديد من الأسباب العملية التى تقع وراء اقتراب التنبؤ بما إذا ما كان مركب خاص قابلاً للانهيار الحيوى وإذا حدث ذلك ما هى المركبات التى تتكون ؟ السبب الأول عند تطوير مركبات جديدة للاستخدام الصناعى يكون من الأهمية معرفة ما إذا كان المركب أو قسم الكيمائيات سوف يظل ثابتاً أو يتحول إلى منتجات سامة فى الطبيعة وما إذا كان للمركب مشاكل على الصحة العامة والبيئة . هذا بسبب أن تخليق وتقييم الفاعلية للكيمائيات على الغرض الممتهدف وكذلك تقويم المخاطر مكلفة للغاية ومن ثم فإن الباحثين فى الصناعة يميلون لتجنب هذه التكاليف الباهظة لمختلف الأنشطة عن طريق معرفة ما إذا كانت المادة تحت التطوير ستظل ثابتة أو تتحول إلى مواد وسيطة غير مرغوبة . السبب الثانى أنه فى سبيل الحصول على المركب الأقل تكلفة مع تحقيق الفاعلية يجب تغطى منطقة الكيمائيات ذات المشاكل كأن يكون المدير المسئول عن الموقع الملووث متأكداً فى أن المعالجة الحيوية سوف تعمل وأن تنظيف الموقع بهذه التكنولوجيا غير المكلفة نسبياً سوف يسفر عن منتجات غير سامة فقط وإذا لم يتأكد فى ذلك عليه اللجوء للتكنولوجيات المكلفة . السبب الثالث أنه فى الدول التى تشترط الحصول على موافقة الهيئات التشريعية قبل الإنتاج التجارى للكيمائيات الجديدة خاصة تلك المركبات التى سوف تدخل فى النهاية إلى الأراضى والمياه والصرف وتصل للمنطقة الصلبة تحت المياه. لذلك يكون اتخاذ القرارات ليس من السهولة بمكان إذا لم نعرف ما إذا كان المركب الكيمائى محل الاهتمام سوف يظل ثابتاً أو سوف يتحول إلى سموم تحدث أضراراً على الإنسان والحيوانات أو النباتات . لقد أصبح التنبؤ من أصعب الأمور بسبب معرفة ملايين المركبات العضوية وكذلك معرفة العديد من الأقسام المختلفة للكيمائيات ونقص الاهتمام بالميكروبيولوجى والكيمياء الحيوية والتوكسينولوجية لجميع المركبات أو تقليل من هذه الأقسام .

التنبؤ بما إذا كان المركب قابلاً للانهيار الحيوى Biodegradable ليست بنفس المعنى أن المركب ينهار حيويًا Biodegraded . مع المركب الذى يمكن أن يمثل بواسطة الكائنات الدقيقة وحتى يتحول فعلياً فإن الكائنات الدقيقة المناسبة يجب أن تكون موجودة عند الموقع كما يجب أن يتوفر المواد المغذية غير العضوية (وقد تكون عوامل

(النمو) ، كما يجب ان يكون المركب فى صورة قابلة للانهيار الحيوى (مثل الامنصاص ، العزل او الوجود فى NAPL مما يجعله غير ميسر لحد كبير) ، كما يجب ألا يحتوى الموقع على مواد سامة تضر بالنمو والنشاط الميكروبي ، كما يجب أن يكون التركيز أعلى فى المستوى الحرج إذا كان هذا الجزء يعمل على المجاميع التى تستخدم كمصدر للكربون والطاقة .

فى عملية المعدنية Mineralization فإن الوسيط يتحول فى النهاية إلى منتجات غير عضوية وكتلة حيوية ميكروبية ومواد بوليميرية غير موصفة جيدا ويعتقد أنها غير ذات أهمية من الناحية للتوكسيكولوجية . هذا ولو أن بعض من المواد الوسيطة فى تتابع المعدنية قد تخرج وتبقى لبعض الوقت خارج الخلايا أو هيفات اللوح النشط . فى التمثيل المرافق أو التصادفى فإنه على العكس فإن المنتجات غير العضوية لا تتكون بوجه عام أو على الأقل لا تتكون فى البداية كما أن الكربون فى الوسيط لا يغرس فى الكتلة الحيوية وفى هذه الحالات فإن المواد الوسيطة ذات الأوزان الجزيئية القليلة والمنتجات تخرج وقد تظل ثابتة لبعض الوقت . من منتجات عملية التمثيل التى تتكون وذات الصلة بالبيئة تلك التى يحدث لها :

أ - إخراج .

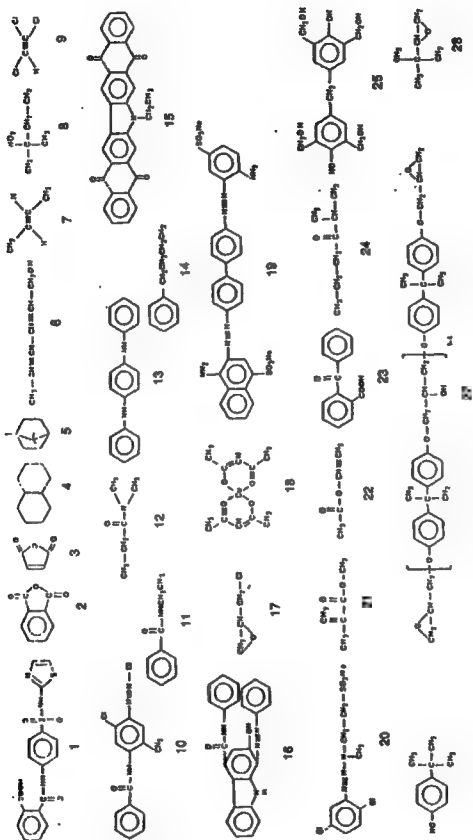
ب- تظل ثابتة لفترة معقولة من الوقت .

ج - تصل بتركيز قد يكون له أهمية بيئية أو توكسيكولوجية .

د - معروف عنها أنها سامة أو أن سميتها لم تحدد بعد .

على العكس فإن المادة الوسيطة التى تبقى داخل الخلية والتى لا تظهر فى تراكيزات عالية بما فيه الكفاية ، لا تظل ثابتة لمدة كافية لتظهر مؤثرة فى تعرض المجاميع الفردية الحساسة أو معروف عنها عدم السمية وليست ذات صلة وثيقة بالنواحي البيئية .

بسبب نقص الدليل على إخراجها فإن منتجات العديد من التفاعلات الإنزيمية والعديد من الدراسات الإنزيمية والبيوكيميائية أن نتناولها فى المناقشة فى هذا المقام . فى رؤية الأهمية البيئية فإن المعلومات من الدراسات على الكائنات الدقيقة المفردة فى بعض الأحيان قد لا تكون وثيقة الصلة بالنواحي التوكسيكولوجية أو البيئية لأن المنتجات التى تتكون فى هذه المزارع حتى لو تكونت ووصلت لتركيزات عالية نسبيا ولا تظهر أبدا بمستويات يمكن الكشف عنها فى الطبيعة لأن الكائنات الأخرى التى تسكن فى نفس الموطن تحطم هذه المنتجات بالسرعة التى تتكون بها .



شكل (١-٧): المركبات الخاصة بالكيميائيات التي يمكن أن يكون لها أهمية بيئية (مأخوذة من (Boethring et al., 1989

الكيمياء الحيوية وفسيولوجيا الميكروبات وعلم الصيدلة تقدم معلومات عن منتجات العديد من تتابعات التمثيل والتحول التي تحفز بواسطة الإنزيمات الفردية . الوسائط فى هذه الحالات هى السكريات والأحماض الأمينية والبيورينات والبيريميدينات والأوليغوميرات والبوليمرات (مثل السكريات العديدة والبروتينات والأحماض النووية) والأحماض العضوية وإسترات الفوسفات والمواد الصيدلانية ولكن القليل من هذه المركبات هامة من الرؤية التوكسيكولوجية . الدراسات المرجعية ذات الصلة الوثيقة بعمليات الانهيار الحيوى والمعالجة الحيوية تناولت مركبات مختلفة فى دراسات على المبيدات والنواتج البترولية والمواد ذات الجذب السطحي ومكونات المنظفات والمذيبات والمواد التى تخلق من قبل صناعة الكيماويات . من المخرجات ذات الصلة الوثيقة بالموضوع المنتجات وتتابعات التفاعلات التى وجد أنها تحدث فى الأراضى والمياه السطحية والأرضية والرواسب ومياه الصرف .

الأمثلة عن بعض مراتب المركبات التى هى أو ستصبح ذات أهمية بيئية موضحة فى الشكل (١-٧) . التنوع فى التراكييب تأكد فى الحال ومن ثم لابد أن يكون هناك تنوع فى نواتج ومسارات التمثيل .

فى بعض الأحيان يكون من السهل التنبؤ بالذى لا يحدث عما هو الحال ما هو حادث فعلا . كمثال الانقسام الاختزالي المباشر للشق - ك يد٢ - ك يد٢ - للجزء للحصول على مجاميع مثيل (- ك يد٣) والانقسام الهوائى لحلقة البنزين بدون التكوين المسبق للمادة الوسيطة الهيدروكسلة غير محتمل الحدوث . هذا ولو أن عدد كبير من أنواع التفاعل تم معرفته وهذه قد يستفاد معها كدلائل لأغراض التنبؤ .

ولو أن تفاعلات الانهيار (مثل تلك التى تؤدى فى النهاية الى جعل الجزء بسيطا ، لذلك فإن استبعاد الإضافات وتفاعلات الاقتران والاوليغوميرية والبوليميرية) عديدة ومتباينة ودورها على نفس الضرورة فى البكتريا والفطريات التى تستخدم المركبات كمصادر للكربون والطاقة للنمو . التفاعلات تحول الجزئيات إلى وسائط فى العمليات بين الخلوية التى تولد الطاقة أو تكون بادئات لتخليق مكونات الخلية . ولو أن هذه التفاعلات ليست لها دور فى البكتريا والفطريات التى تقوم بالتمثيل التصادفى للمركبات فإن العديد من تفاعلات التمثيل التصادفى تحاكي خطواتها تلك التى تؤدى فى النهاية إلى مسارات وتتابعات تقدم الطاقة والبدئات للتخليق الحيوى ومن ثم يمكن تمثيلها على النحو التالى :

• النمو - المرتبط بالانهيار الحيوى يمكن تمثيله مع الوسيط (A) فى التتابع التالى:



مع الميكروبات اللا هوائية فإن ثنائي أكسيد الكربون والميثان قد تتكون في هذا التتابع ومن ثم تخرج مركبات ذات أوزان جزيئية منخفضة تميز التخمر البكتيري ويمكن الكشف عنها . إذا كان تحول الوسيط (A) نتيجة للتمثيل المرافق فإن التتابعات يمكن أن تكتب بوحدة من الأتي :



المنتج النهائي لنشاط المجموع الذي يقوم بالتمثيل المقارن قد يستخدم بسرعة أو ببطء بواسطة كائنات أخرى لو قد يظل ثانيا لبعض الوقت بسبب عدم وجود كائنات دقيقة أخرى نشطة عليها أو عدم وجود ميكانيكية لا حيوية كي تهدمها وتجعلها تختفي .

عندما نأخذ في الاعتبار أنواع ومنتجات التفاعل في خطوات التمثيل الأولى كما سيوضح فيما بعد يجب أن يظل في الأذهان أن عدد الوسائط (التي يرمز لها A) عريض ولو أن عدد الإنزيمات صغيراً (غير معروف كل على حدة) وهذه الإنزيمات تحفز تكون سلسلة عريضة من المنتجات (يرمز لها B , C , D) . أنواع التفاعلات تمثل أن العدد الصغير من الإنزيمات التي تكون التتابع التمثيلي . في البيئات الطبيعية على عكس المزارع الميكروبية في المعمل لا يعرف ما إذا كان المركب الوسيط أو الوسائط تمثل :

أ - مادة وسيطة تنتج بواسطة الأنواع التي تحطم الجزيء .

ب- مادة وسيطة أو منتج نهائي ينتج من أفعال المجاميع التي تقوم بالتمثيل التصادفي .

لذلك فإنه في البيئات الطبيعية أو الملوثة يكون من غير الواضح ما إذا كان نوع التفاعل يمثل خطوة هامة في سلاسل العمليات في خلايا الكائنات الحية التي تستخدم المركب للنمو أو للتحويل المنفرد التي يمكن للكائن القيام به على الجزيء .

للتبسيط تستخدم المختصرات Ar , ALK , R للتعبير عن الأريل (العطرية) والاكويل (اليفاتية) وبعض الأجزاء الأخرى من الجزيء الوسيط . لتوصيف المنتجات التي يكشف عنها في التربة والرواسب والصرف (الماء العادم) والماء الأرضي والماء السطحي والعينات من ذلك المصدر في المعمل أو في المزارع الميكروبية (نقية أو مخلوطة) تستخدم الرموز so , sd , gw , sw , mc . في بعض الحالات التي يكون فيها التمثيل اللا هوائي هاما يستخدم الرمز an .

فى انهيار المركبات المدونة بواسطة كائن دقيق فإنه قد تخرج أو لا تخرج على الإطلاق المنتجات المتوقعة وهذه المنتجات إذا تكون أى منها سوف يوجد فى بيئة المزرعة يعتمد على الصفات الفسيولوجية وخصائص النوع الخاص من الكائنات وكذلك الظروف البيئية . وجود أو غياب الأكسجين عامل رئيسى فى تحديد هوية وخصائص ونوع المنتجات بالإضافة إلى ذلك واعتمادا على أى الكائنات الدقيقة التى توجد ووفرته النسبية ونشاطها فإنه سوف تنتج منتجات مختلفة وتتراكم وتظل ثابتة فى البيئات الطبيعية المختلفة والملوثة ونظم المعاملة ومواقع المعالجة الحيوية أو المزارع المختلطة أو المجموع الميكروبي . المنتجات والمسارات التى نتناولها فى هذا المقام لتوضيح ماذا يحدث ، المجاميع فى البيئة ونظم المعاملة أو المزرعة والعوامل للحيوية عند الموقع الذى يؤثر على الكائنات الدقيقة والأكسجين بوجه خاص سوف تحدد ما هو موجود فعلا .

معظم تفاعلات الانهيار (التى لا تتضمن الإضافة والاقتران والأوليگو ميرية والبوليميرية) تتضمن :

أ - الإضافة للوسيط مجموعة الايدروكسيل OH والايدروجين H من الماء ، H_2 أو ٢ بروتون ، أكسجين أو $\frac{1}{2} O_2$.

ب- إزالة الماء ، H_2 أو Hx حيث x تمثل بعض الإحلالات .

الاختلافات فيما بين أنواع التفاعل والتى سوف نتناولها فيما بعض ليست فى العادة اختلاف فى طبيعة الخطوة التى تحفز بواسطة الإنزيم لأن هذه الخطوات من الناحية التقليدية ما هى إلا إضافات أو إزالة . تركيب المركب الوسيط هو الذى يحدد حدوث إضافة له أو إزالة منه . تضاف مجاميع H ، OH ، H_2 أو $\frac{1}{2} O_2$ أو تزال مجاميع H ، OH ، H_2 أو $\frac{1}{2} O_2$ من الوسيط فى عملية الانهيار . مجاميع H ، OH ، H_2 أو $\frac{1}{2} O_2$ قد تعمل مباشرة على الجزيء أو قد تعمل بإزالة مكون الإحلال كمثال مجاميع OSO ، H ، NO ، CL ، NH أو OPO . فى العادة فإن الموقع الذى تغرس فيه أو تزال مجاميع H ، O ، OH أو OH متخصص وقابل للتنبؤ ولكن فى بعض الأحيان يضاف OH أو $\frac{1}{2} O_2$ إلى الجزيئات العطرية ويكون الموقع غير متخصص أو لا يمكن التنبؤ به . فى الغالب فإن إضافة أو غرس H ، H ، O ، OH تؤدي إلى انفراد أيون غير عضوى مثل الأمونيوم والنترت والكوريد والسلفيت والسلفات أو للفوسفات من الوسيط العضوى . هذا ولو أنه أحيانا يؤدي الإحلال إلى تكوين منتجات عضوية فقط .

المركبات العطرية وأحادية ومتعددة الحلقات : الهيدروكسلة وتكوين الكيتون

الخطوة الابتدائية أو المبكرة كثيرة الشيع وفى بعض الأحيان قد تكون الخطوة الوحيدة تتمثل فى تحول المركب الوسيط إلى الناتج المقابل الايدروكسيلي أو الكيتوني . فى

الحقيقة يبدو أن إنزيمات الهيدروكسلة غير مميزة لو غير شرعية Promiscuous حيث تعمل على العديد من أنواع مختلفة من التفاعلات وفي الغالب على مواضع عديدة على جزيء منفرد يبدو أن نوعي التفاعل تحدث . أحد هذه الإنزيمات يعمل على تمثيل لاحق للجزيء مما يؤدي إلى منتج حلقة البنزين أو تقسم واحدة من حلقات PAH وفي هذه العمليات يعمل الإنزيم على وسائط خاصة وعلى مواضع خاصة على المركب الوسيط. التفاعل الثاني ما هو إلا هيدروكسلة غير متخصصة (تؤدي في بعض الأحيان إلى تكوين الكيتون أو الكينون) والإنزيم يحفز التفاعل الذي يضيف OH إلى واحد أو أكثر من المواضع العديدة على الوسيط .

جدول (٧-١) : المواد الوسيطة ومنتجات الهيدروكسلة والتفاعلات التي تؤدي للكينونات

Substrate	Products	System ^a	Reference
Acenaphthene	1-Acenaphthenol, 1-acenaphthenone	Mc	Komatsu et al.(1993)
Anthracene	Anthracene trans - 1,2-dihydrodiol , 9, 10 -anthraquinone	Mc	Bezalel et al. (1996)
Benzene	Phenol, hydroquinone	Mc	Burback and Perry (1993)
Carbofuran	3- Hydroxycarbofuran 3-ketocarbofuran	So	Johnson and Lavy (1995)
Chlorobenzene	4-Chlorophenol	Mc	Burback and Perry (1993)
Chrysene	Trans - 1,2-Dihydroxy-1,2-dihydrochrysene	Mc	Kiehlmann et al. (1996)
Dibenzothiophene	Ds-1,2-Dihydroxy -1,2-dihydrobenzothiophene	Mc	Resnick and Gibson (1996)
Ethylbenzene	4- Ethylphenol	Mc	Burback and Perry (1993)
Fluorene	9-Fluorenol , 9- fluorenone	Mc	Bezalel et al. (1996)
Halogenated phenols	Corresponding catechols	Mc	Hofrichter et al. (1994)
Naphthalene	1-Naphthalenol	Mc	Liu et al. (1992)
Phenanthrene	Phenanthrene ds -3,4-dihydrodiol	Sd	MacGillivray and Shiais (1994)
Pyrene	Pyrene ds and trans -4,5- dihydrodiol and 1,4- and 1,8- dihydroxypyrene	Mc	Bezalel et al. (1996) , Cullen et al.(1994) , Lambert et al.(1994)
1,2,3-Trichlorobenzene	2,3,4- and 2,3,5- Trichlorophenols	Mc	Sullivan and Chase (1996)
P- Xylene	3,6-Dimethylcatechol	Mc	Arcangeli and Arvin (1995)

^aExplained on p. 198.

Mc - مزرعة ميكروبية مختلطة So - تربة Sd - رولب هاع .

من التفاعلات الممتلة المنشورة حديثا تلك الموضحة فى الجدول (٧-١) . من الشائع أن يكون المنتج ديهيدرونيول وهو المركب الذى يوجد فيه مجموعتان من OH وفى العادة على ذرات الكربون المجاورة . ولو أن منتجات هذه الأنواع توجد باستمرار فى المزارع النقية والمختلطة للبكتريا والفطريات وكذلك فى المزارع الغنية فإنها قد لا يكشف عنها بواسطة تحليل البيئات الطبيعية أو الملوثة لأنها تتفاعل لا حيويًا مع المواد الدبالية أو الغروية لإعطاء معقدات أو تنهار لاحقًا وأكثر بواسطة الكائنات الدقيقة الأخرى.

جدول (٧-٢) : المواد الوسيطة ونواتج الهيدروكسلة والتفاعلات التى تؤدى إلى تكوين الكيتونات والكوينونات

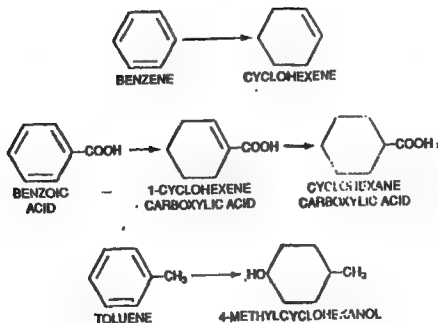
Substrate	Products	System	Reference
Benzo(a) pyrene	Ds-9,10-Dihydroxy - 9,10-dihydr. benzo(a) pyrene	Mc	Gibson et al.(1975)
Benzoic acid	3-Hydroxybenzoate	Mc	Wheelis et al.(1967)
Biphenyl	2,3-Dihydroxybiphenyl	Mc	Gibson et al.(1973)
3-Chloroaniline	2-Amino-4- chlorophenol	Ms	Fletcher and Kaufman (1973)
Chlorobenzene	3-Chlorocatechol	Mc	Gibson et al. (1978)
Chlorobiphenyl	4-Chloro-4'- hydroxybiphenyl	Mc	Neu and Ballschmiter (1977)
Chlorophenol	4-Chlorocatechol	Mc	Knackmuss and Hellwig (1978)
α-Cresol	3-Methylcatechol	Se	Masunaga et al.(1986)
2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D)	2,4-Dichloro-5-hydroxyphenoxyacetic acid	Mc	Faulkner and Woodcock (1964)
Dicamba	5-Hydroxydicamba	Sw	Yu et al. (1975)
1,4-Dichlorobenzene	3,6-Dichlorocatechol	Mc	Schraa et al. (1986)
2,4-Dichlorobenzene	3,5-Dichlorocatechol	Mc	Engelhardt et al. (1979)
Hydroquinone	1,4-Benzoquinone	Mc	Harbison and Belly (1982)
1-Naphthol	1,4-Naphthoquinone	Sw	Lamberton and Claeys (1970)
Pherol	Catechol	Mc	Evans (1947)
α-Xylene	2,3-Dimethylphenol	Mc	Baggi et al. (1987)

Mc = مزرعة ميكروبية مختلطة se = مياه البحر sw = مياه الصرف

التفاعلات المناظرة تحدث مع دايينزوفورون (Ceyniglia et al. 1979) والداينزوثيون (Laborde and Gibson, 1977) على الأكل في المزارع الميكروبية. هذه هي المركبات التي فيها حلقتي بنزين مرتبطتين معا بواسطة ك - ك و أ - ك - ك وكويري S (الكيريت) على التوالي. النواتج هي مونو أو ديهيدروكسي. من الأمثلة المنشورة مبكرا مدونة في الجدول (٧-٢).

المركبات العطرية غير الحلقية: اختزال الروابط الزوجية

أوضحت الاختبارات في المزارع الميكروبية لاختزال واحدة أو أكثر من الروابط الزوجية في حلقة البنزين تحت الظروف اللا هوائية. من الأمثلة المتطابقة لهذه التفاعلات تحول البنزين إلى سيكلوهكسان وحامض البنزويك إلى ١- سيكلوهكسان-١- كربوكسيليك أسيد وكذلك سيكلوهكسان كربوكسيليك أسيد والتولوين إلى ٤- ميثيل سيكلوهكسانول (Grbic' - Glic' and Vogel, 1987) الشكل (٧-٢).



شكل (٧-٢): اختزال الروابط الزوجية للمركبات العطرية وحيدة الحلقة

المواد العطرية وحيدة الحلقة : انقسام الحلقة Ring Cleavage

توجد ثروة من المعلومات عن المسارات والمواد الوسيطة والإنزيمات المشتركة في انقسام المركبات العطرية أحادية الحلقة . لقد تم الكشف عن قليل من المواد الوسيطة أو المتوسطة في البيئات الطبيعية والملوثة وخلال المعالجة الحيوية أو نظم المعالجة الهندسية وهذا قد يرجع إلى نشاطها في التفاعلات أو بسبب أنها تمثل بسرعة . هذا ولو أن بعض منتجات انقسام الحلقات العطرية للمركبات العطرية المخلفة تختلف عن المنتجات الطبيعية. مثل نواتج التمثيل للكلورينية التي تنتج من ٤,٢ - د أو الكلورفينولات أو مشتقات حمض الهكسانويل المحتوى على النيترو وحمض البنزنويك التي تتكون ميكروبيولوجيا من ٤,٢ - و ٦,٢ - دانيتروفينولات .

مركبات PAHs : انقسام الحلقة

الانهيار المكثف لمركبات PAHs يحدث بواسطة واحدة أو عديد أو جميع الحلقات . تتكون بعض أنواع المنتجات المتميزة ولو أن التركيب الدقيق يعتمد على الوسيط والكائنات النسيجية الخاصة . العديد من المنتجات التقليدية التي تتكون تحت الظروف الهوائية مدونة في الجدول (٣-٧) . الصفة الشائعة مع جميع هذه المنتجات أنها تحتوى على حلقة أقل عن الوسائط وهي تذكر بالحلقة المفقودة سواء كانت مجموعة كربوكسيل أو مجموعة كربوكسيل ومجموعة إندروكسيل .

توجد بقايا للحلقة القديمة مشابهة تنتج في انهيار الاديغريل ميثانات وكمثال من تحول ٤,٤ - دايكلورو داي فينيل ميثان إلى ٤ - كلوروفينيل أسيتك أسيد . يمكن توضيح ذلك في المعادلة التالية حيث R' تمثل ٤ - كلوروفينيل :



جدول (٣-٧) : منتجات انقسام مركبات PAHs بواسطة المزارع الميكروبية

Substrate	Products	System	Reference
Acenaphthylene	1,8-Naphthylenedicarboxylic acid	Mc	Komatsu et al.(1993)
Anthracene	3-Hydroxy-2-naphthoic acid	Mc	Rogoff and Wender (1957)
1-and 2-ethylnaphthalenes	Corresponding salicylic acid	Mc	Bestetti et al. (1994)
Fluorene	Phthalic acid	Mc	Grifoll et al. (1994)
Naphthalene	2-Hydroxybenzoic acid	Mc	Liu et al. (1992)
Phmanthrene	1-Hydroxy-2-naphthoic acid	Sd	MacGillivray and Shiaris (1994)

Mc = مزرعة مختلطة sd = روسب

المواد العطرية وحيدة الحلقة : الكربوكسلة Carboxylation

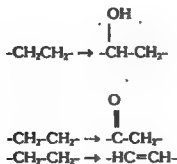
فى بعض الأحيان وعلى الأكل فى المزارع المختلطة أو النقية يكون المركب مشتق كربوكسيلي للوسيط . تفاعلات الكربوكسلة تحدث تحت كلا الظروف الهوائية واللاهوائية



لقد تأكد ذلك فى تحول البنزين إلى حمض بنزويك ، والفينول إلى حمض بنزويك ، ومركب ٢- كلوروفينول إلى ٣- كلوروبنزويك أسيد ، والأثيلين إلى أنثرانيليك أسيد ومركب ميتا - كريسول إلى ٤- هيدروكسى - ٢- ميثيل بنزوات . كربوكسلة الفينول قد تحدث كذلك فى حمأة الصرف (Knoll and Winter , 1987) .

الاكثانات الحلقية : الأكسدة Cycloalkenes Oxidation

عدد من الاكثانات الحلقية أو المركبات التى تحتوى على شقوق الكان حلقية يمكن أن تتحول إلى مشتقات الهيدروكسى أو الكيتو أو قد يحدث فقد ذرات الايدروجين . لقد تأكد حدوث الهيدروكسلة فى تحول السيكلوهكسان إلى سيكلوهكسانول فى المزارع الميكروبية أو شق سيكلوهكسيل للمبيد هكسازينون إلى المركب الايدروكسيلي المقابل فى التربة (Rhodes , 1980) . تكوين مشتق الكيتو تأكد فى تحول السيكلوهكسان إلى سيكلوهكسانون وكذلك تحول مركب سيكلوبنتان كربوكسيليك أسيد إلى ٢- كيتوسيكلوبنتان كربوكسيليك أسيد فى المزارع الميكروبية (Hasegawa et al, 1980) . فقد الايدروجين لعامض ٣- سيكلوهكسين كربوكسيليك لكى تنتج حمض البنزويك تمثل نوع آخر من التحول المؤثر فى المزرعة . هذه التحولات قد تحدث بالطريق الآتى التى فيها CH_2CH - جزء من السيكلوالكان :



مجاميع الميثيل (RCH₂) : الأكسدة

العديد من الملوثات العضوية والمنتجات الطبيعية تحتوي مجاميع ميثيل . هذه المجاميع توجد في النهاية الطرفية للألكانات في منتجات الزيت والأجزاء الألكيلية الكارهة للماء في المواد ذات النشاط السطحي وفي المركبات العطرية البسيطة مثل التولوين والزيلين وكذلك أنواع أخرى من مجاميع الكيمائيات . هذه المركبات يحدث لها أكسدة بواسطة سلاسل من التفاعلات التي تنتج الكحولات والألدهيدات وأحماض الكربوكسيليك المقابلة .



في أي بيئة أو مخلوط الميكروبات أو المزرعة النقية ليس جميع المنتجات يمكن الكشف عنها . بعض الأمثلة مدونة في الجدول (٤-٧) . أكسدة مجاميع الميثيل شائعة بين الكائنات الدقيقة الهوائية ولكن بعض الميكروبات اللا هوائية تجرى لأنواع متطابقة من التحولات .

كما أنصح من الممار الذي يؤدي إلى أكسدة مجاميع الميثيل تتكون الكحولات والألدهيدات كمواد وسيطة، بعض الأمثلة عن هذه التحولات والتقارير المبكرة عن أكسدة مجاميع الميثيل مدونة في الجدول (٥-٧) .

جدول (٤-٧) : الوسائط ومنتجات التفاعلات التي تحدث فيها أكسدة مجاميع الميثيل

Substrate	Products	System	Reference
Eicosane (C ₂₀ H ₄₂)	CH ₃ (CH ₂) ₁₈ COOH	So	Ambles et al. (1994)
Ethylbenzene	1-Phenylethanol, phenylacetaldehyde, phenylacetic acid	Mc	Corkery et al. (1994)
Ethylbenzene	1-Phenylethanol	Mc/an	Bail et al. (1996)
4-Nitrotoluene	4-Nitrobenzaldehyde, 4-nitrobenzoic acid	Mc	Rhys et al. (1993)
TNT	4-Amino-2,6-dinitrobenzoic acid	Mc	Vanderberg et al. (1995)
Toluene	Benzaldehyde, benzoic acid	Mc/an	Seyfried et al. (1994)
α-Xylene	2-Methylbenzylalcohol, -benzylaldehyde, and -benzoic acid	Mc	Arcangeli and Arvin (1995)

So = تربة mc = مزرعة مختلطة an = لا هوائية .

جدول (٧-٥) : الوسائط والمنتجات من التفاعلات التي تحدث فيها أكسدة لمجاميع الميثيل هيدروكسي ميثيل أو الألهيد

Substrate	Products	System	Reference
Bromacil	Hydroxymethyl derivative	So	Gardiner et al. (1969)
4-Chlorobenzyl alcohol	4-Chlorobenzoic acid	Mc	Omori and Alexander (1978)
P-Cresol	4-Hydroxybenzoic acid	So	Smolenski and Sufita (1987)
Decane	Decyl aldehyde	Mc	Lizuka et al. (1961)
Denmert	Hydroxymethyl derivative	So	Ohkawa et al. (1976)
Dodecyltri-methylammonium	9-Carboxynonyltri-methylammonium	Mc	Dean-Raymond and Alexander (1977)
Ethane	Acetic acid	Mc	Leadbetter and Foster (1959)
Ethlene glycol	Glyoxylic acid	Mc	Child and Willetts (1978)
Linuron	Hydroxymethyl derivative	Mc	Tillmanns et al. (1978)
2-Methylaphthalene	2-Naphthoic acid	Mc	Raymond et al. (1967)
3-Methylpyridine	Nicotinic acid	Mc	Skrybin et al. (1969)
Paraquat	4-Carboxy-1-methylpyridinium	Mc	Funderburk and Bozarth (1967)
Pentachlorobenzyl alcohol	Pentachlorobenzoic acid	So	Ishida (1972)
Vanillin	Vanillic acid	So	Kunc (1971)

mc = مزرعة مختلطة

So = تربة

الإلكانات [ك يد ٣ (ك يد ٢) ن ك يد ٣] : فقد الأيدروجين

تحت بعض الظروف يحدث فقد الأيدروجين من الألكان في خطوة غير مرتبطة بالأكسدة بينما وفي بعض الأحيان عند موضع بعيد عن نهاية الجزيء .

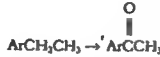


تقد نأكد ذلك في تحول إيكوسان (ك ٢٠ يد ٢ :) إلى إيكوس -٩-ين في التربة Ambles et al. (1994) (وفي تكوين ١- نونيسين (مركب ١٧ - C) من مركب

تتواجدان (ك ١٤ يد ٣٠) بواسطة البكتريا اللا هوائية وكذلك تكوين ١- هبتين من ن - هبتان في المزرعة الميكروبية .

مجاميع الاكيل [R (CH₂) nCH₃] : الأكسدة تحت الطرفية

فى بعض الحالات قد تحدث الأكسدة فى مواضع غير الكربون الطرفى فى سلسلة الألكيل لتكون مركب كيتونى او ايدروكسيلي . لقد تأكد ذلك فى تحول الاثيل بنزين إلى الأسيتوفينون ((Ball et al. 1996) .



على نفس المنوال يتحول الهكسان إلى ٢- هيدروكسى هكسان و ٢- كيتوهكسان Patel et al. 1980b) حتى إذا كان الميتلين (-) - CH₂ بين حلقتي عطريتين فإنه قد يتأكسد كما أوضح من الأكسدة فى التربة لمركب ٤,٤ - مثولين - بيس (٢ - كلورونيلين) (MBOCA) عبر مادة رابطة تستخدم فى إنتاج البوليمرات والراتجات . (Voorman and enner , 1986) .

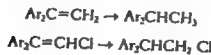


الاكينات وغيرها فى المركبات ذات الروابط الزوجية : الاختزال والأكسدة والهدرجة

بعض الكائنات الدقيقة فى البيئة فى المعمل تستطيع اختزال الوسيط عند الرابطة الزوجية . هذا النوع من التحول يحدث فى تمثيل حامض السيناميك فى المزرعة . (Blakley and Simpson , 1964) .



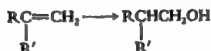
أو فى تحول منتجات انهيار اللدنت فى الماء أو المزرعة الميكروبية .



أكسدة الرابطة الزوجية تمثل بواسطة الهيدروكسلة بواسطة الفطر على مبيد الحشائش ديكريل ((Wallinofer et al., 1973).



الهدرجة تمثل في التحول الميكروبي لمركب ١,١ - دايفنيل اثير إلى ٢,٢ - ايفنيل ايثانول (Focht and Joseph , 1974).



الاكينات والمركبات الأخرى ذات الروابط الزوجية : تكوين الايبوكسيد
العديد من المركبات التي تحتوى روابط زوجية تتحول إلى الايبوكسيدات .

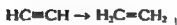


هناك أمثلة كثيرة لتكوين الايبوكسيد فى التربة والمزارع الميكروبية كما فى تحول الألحرن للذيلدين ، الهبتاكلور إلى هبتاكلور ايبوكسيد . على نفس المنوال يتحول الامستيرين بواسطة البكتريا إلى ستيرين أوكسيد وهذا الناتج تأكد أنه مسرطن كما يتأكسد الأوكتان إلى أوكتنين ٢,١ - ايبوكسيد .

الاكينات والمركبات الأخرى ذات الروابط الثلاثية : الاختزال
اختزال الرابطة الثلاثية قد يحدث ميكروبيولوجيا .

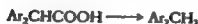
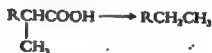


كمثال فلان هذا التفاعل يحدث فى تحول مبيد الحشائش بترون فى التربة وكذلك بواسطة الفطر . البكتريا المثبتة للنروجين وحيث أن فيها إنزيم نيتروجينيز تقوم باختزال الأستيلين إلى ايثيلين .



أحماض الكربوكسيليك (RCOOH) : فقد الكربوكسيلة والاختزال

المركبات العطرية أو الأليفاتية أو العطرية ذات السلاسل الجانبية قد تنقد مجاميع الكربوكسيل الموجودة فيها :



بعض الأمثلة موجودة في الجدول (٦-٧) . المركبات الموجودة في الجدول تشمل مبيدات حشائش عديدة (بيغنونكسي ، دايكلوروفوب - ميتيل ، فلورواكسيد ، بيكلورام) . المركبين الأخيرين فيهما حلقة بيريدين (ن غير متجانسة) عما هو الحال مع حلقة البنزين .

جدول (٦-٧) : الوسائط ومنتجات تفاعلات الهيدروكسيلة

Substrate	Products	System	Reference
Bifenox	Nitrofen	So	Leather and Foy (1977)
Caffeic acid	4-Vinylcatechol	Mc	Finkle et al. (1971)
Dichlorop-methyl	4-(2,4-Dichlorophenoxy) phenetole	So	Smith (1977)
2,4-Dihydroxybenzoate	Resorcinol	Mc	Halvorson (1963)
3-Fluorophthalate	3-Fluorobenzoate	Mc	Afiring and Taylor (1981)
Fluroxpur	Decarboxylated derivative	So	Lehman et al. (1990)
4-Hydroxybenzoate	Phenol	Mc	Patel and Grant (1969)
Phthalate	Benzoate	Mc	Taylor and Ribbons (1983)
Picloram	4-Amino-3,5,6-trichlorophridine	Mc	Rieck (1970)

So = نرية mc = مزرعة مختلطة

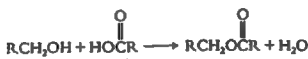
معظم الدراسات تناولت اختزال أحماض الكربوكسيليك إلى الإلدهيدات و / أو الكحوليات والمنتج الذي يتركز قد يكون الإلدهيد ، كحول أو كلاهما . هذا التحول يمثل بالتحول الميكروبي المبيد العشبي ٥,٤,٢ - نى إلى الكحول المقابل أو الكحول والغير الإلدهيد إلى الكحول المقابل في جميع المزارع الميكروبية .



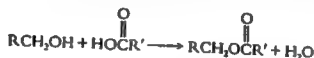
أحماض الكربوكسيليك (RCOOH) والكحولات RCH₂OH : تكوين الأستر



أحيانا قد يندمج حامض الكربوكسيليك مع الكحول لإعطاء الأستر كما يحدث عندما يتكون الحامض والكحول في أكسدة الألكان (Kallio , 1969) .



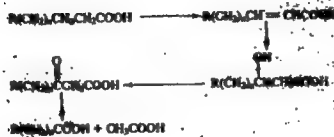
المادتين المتفاعلتين في بعض الأحيان تشبها من نفس الياىء ولو أنه في تكوين الأثيل دايكلورأستيات خلال انهيار المبيد الحشرى دايكلوروفوس .



أحماض الكافوك (R (CH₂)_n COOH) والألكانات (H (CH₂)_n CH₃] ومجاميع الألكيل CH₃(R(CH₂)_n : الأكسدة - بيتا .

المركبات التي تحتوى على كلا الشقوق العطرية والألكيل والأليفاتية قد تدخل في تفاعل أكسدة بيتا . يحدث نفس التحول مع الأحماض الأليفاتية والألكانات . إذا كان الوسيط الابتدائى به مجموعة ميثيل طرفية كما فى (CH₂) (Ar) CH₃ أو (H (CH₂) CH₃ ولن مجموعة الميثيل تتحول أولا إلى كربوكسيل الحامض الناتج يدخل فى تتابعات مثل الموضحة فى الشكل (٧-٣) . تتكون قليل من المواد الوسطية فقط فى هذا التتابع والتي تتحول جزء الألكيل إلى سلاسل من المنتجات مع ٢ ذرة كربون أقل وتتراكم . هذا

ولو أن التتابع سجل مع الأحماض الدهنية والمواد ذات النشاط السطحي مع أجزاء الأثير
وأحماض فينوكسي الكاتيون . بعض الأمثلة موجودة في الجدول (٧-٧)



شكل (٧-٣) : أكسدة بيتا لأحماض الكاتيون

جدول (٧-٧) : الوسائط ومنتجات الأكسدة - بيتا

Substrate	Products	System	Reference
Azelate acid	Pimelic acid	Mc	Jariota-Bassalik and Wright (1964)
10-(2,4-Dichlorophenoxy)octanoic acid	2,4-D	So	Gutenmann et al. (1964)
Dodecyltrimethylammonium	7-Carboxyheptyltrimethylammonium	Mc	Dean-Raymond and Alexander (1977)
Dihexyl ether	2-n-Heptyoxyacetic acid	Mc	Modczakowski and Finnetry (1980)
Hexane	Butyric acid	Mc	Heringa et al. (1961)
MCPB	MCPA	So	Smith and Hayden (1981)
1-Phenyldecane	Phenylacetic acid	Mc	Webster et al. (1956)

Mc - مزوجة مختلفة So - تربة

مجاميع الايدروكسيل (ROH) : تكوين المثلة والاثيرية (ROR')

مجاميع الايدروكسيل تتحول إلى مشتقات ميتوكسى فى عملية المثلة الأكسجينية - O methylation



هذا النوع من التفاعل شائع بين الفينولات الكلورينية والنتائج المؤسلا الأكسجيني يسمى " أنيول ". بعض من هذه المثلة التأكسدية موجودة فى الجدول (٧-٨) . بعض مركبات PAH's مثل الفينانثرين والبيرين يمكن أن تتحول لمشتقات ميتوكسى مع فرضية حدوث هيدروكسلة لحلقات PAH .

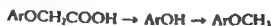


جدول (٧-٨) : الوسائط ومنتجات العمليات الميكروبية التى تؤدي للاثيرات

Substrate	Products	System	Reference
Atrazine	Methoxy derivative	So	Tafari et al.(1982)
2,4 - D	2,4-Dichloroanisole	So	Smith (1985)
Diphenylmethane	1,1,1',1'-Tetraphenyldimethyl ether	Mc	Subba-Rao and Alexander (1977)
Endosulfan	Endosulfan ether	So	Ranga Rao and Murthy (1981)
Pentachlorophenol	Pentachloroanisole	So,mc	Kuwatsuka and Igarishi (1975), Cserjesi and Johnson (1972)
Phenanthrene	1-Methoxyphenanthrene	Mc	Narro et al (1992)
Pyrene	1,6-Dimethoxypyrene	Mc	Wunder et al. (1997)
2,4,5 - Tetrachloroanisole	2,4,5-Trichloroanisole	So	McCall et al. (1981)
2,3,4,6-Tetrachloroanisole	2,3,4,6-Tetrachloroanisole	Mc	Curtis et al. (1972)
2,4,6-Trichlorophenylethyl ether	2,4,6-Trichlorophenylethyl ether	So	Schmitzer et al. (1989)

So = نرية mc = مزرعة مختلطة

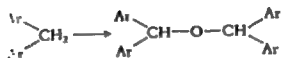
مبيدات حشرات الفينوكسى مثل ٤,٢ - د , ٥,٤,٢ - تى يحدث لها تمثيل ابتدائى إلى الفينولات المقابلة (٤,٢ - دى و ٥,٤,٢ - ترايكلوروفينولات) والتي يحدث لها مثلة حينئذ .



حتى عدم التجانس N كما فى الأتزازين يمكن أن تحدث له مثلة ويفترض أن تحدث بعد الهيدروكسلة الابتدائية . اتضح فى الجدول (٧-٨) الاثيلية التأكسدية .

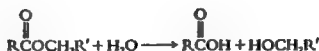


قد توجد نواتج ميكروبية من الاثرات أكثر تعقيدا كما فى تحول دايفينيل ميثان إلى ١,١,١,١ - تترافينيل دايمثيل اثير . مع فرضية أن المادة الوسطية مركب ايدروكسيلي .



الاسترات (RC OCH₂R') : التحلل المائى Hydrolysis

يسهل التحلل المائى للاسترات بواسطة الميكروبات للحصول على الحمض كربوكسيليك المقابل والكحول:



هذه التفاعلات المحفزة بالاسترية تم توصيفها مع الوسائط المتنوعة بما فيها إسترات الفثالات والعديد من المبيدات بما فيها الملاثيون والبروموكسينيل والدايكورفوب - منيل وقد لوحظ التحول في المزارع الميكروبية وفي التربة والمياه الطبيعية . في الغالب فإن واحد فقط من المنتجات تم الكشف عنها سواء الحمض أو الكحول ويفترض أن الآخر يمثل بسهولة حيث لا يوجد .

الاثيرات (ROR') : الانقسام Cleavage

ولسو أن الاثيرات كان يعتقد أنها مقاومة للانهيار الميكروبي وسرعان ما تم عدم صحة هذا التعميم بمجرد إجراء التجارب . العديد من الاثيرات يحدث فيها انقسام حقيقي . بالنسبة للوسائط بعضها مدون في الجدول (٧-٩) على بعض منها بما فيها داي الكيل ، داي أريل اثيرات ، مبيدات الحشائش فينوكسي والبولي اثيلين جليكول والمواد ذات الجنب السطحي بولي اتيوكسيلات . هذه المواد النشطة سطحيا والبولي اثيلين جليكولات فيها العديد من روابط الاثير والتي يسهل انقسامها $[R-O-(CH_2CH_2O)_nCH_2OH]$ تحول مركبات الميثوكسي $(ROCH_3)$ كما في الكلوروييب ، دايكامبا والايغوسولات $(AroCH_3)$ إلى مشتقات الهيدروكسي المقابلة والتي تمثل قسم اخر من تفاعلات انقسام الاثير والتي يطلق عليها فقد المثلة التاكدي D-demethyletions .

المواد العطرية الهالوجينية : فقد الهالوجين الاختزالي

تحت الظروف اللا هوائية فإن العديد من المركبات العضوية مع واحد أو عديد من ذرات الكلورين يمكن أن تفقد الهالوجينات يتم إحلال الكلورين بواسطة الايدروجين .



جدول (٧-٩) : تقسام الاثيرات بواسطة الكائنات الدقيقة

Substrate	Products	System	Reference
Chloroneb	2,5-Dichlorohydroquinone	Mc	Wiese and Vargas (1973)
2,4 - D	2,4 - Dichlorophenol	So	Smith (1974)
Dicamba	3,6-Dichlorosalicylate	So	Smith (1985)
2,4-Dichlorophenoxyalka noic acids	Alkanoic acids	Mc	MacRae et al. (1963)
2,7-Dichlorodibenzo- p-dioxin	1,2,4-trihydroxybenzene	Mc	Valli et al. (1992)
Dimethyl ether	Methanol	Mc	Hyman et al. (1994)
Diphenyl ether	Phenol	Mc	Schmidt et al. (1992)
Docecyll triethoxy sulfate	Ethylene glycol sulfate	Mc	Hales et al. (1982)
MTBE	Tert-Butyl alcohol	Mc	Salanitro et al. (1994)
Nonylphenol polyethoxylate	Nonylphenol diethoxylate	Mc	Kvestak and Ahel (1995)
2,4,5 - T	2,4,5-Trichlorophenol	Sd/an/m c	Bryant (1992), Rosenberg and Alexander (1980)

Mc = مزرعة مختلطة so = تربة an = لا هوائية

إذا كان التحول مكتملاً فإن كل أو ما يقرب من جميع الهالوجينات يمكن أن تزال . لذلك فإن هكساكلوروبنزين وبنثاكلوروبنزين يتحول في تتابع إلى واحد أو أكثر من نترا ، تراى ، الدايكلوروبنزينات وفي النهاية كلوروبنزين يتكون لا هوائياً في عجينة التربة (Ramanend et al. 1993) . هذا ولو أن مشابهاً نترا مختلفة (مثل ١,٢,٤,٥ - أو ١,٢,٣,٤ -) و تراى (١,٢,٤,٥ - أو ١,٢,٣,٤ -) أو دايكلورو (١,٢,٤ - أو ١,٢,٣ -) تتحول بواسطة حشد ميكروبي . على نفس المنوال فإن بنثاكلوروفينول (PCP) تتحول تتابعياً بواسطة المزارع اللا هوائية من الكائنات الدقيقة إلى مختلف المشابهاً نترا ، تراى ودايكلوروفينولات وقد وجد أن نوعية المشابهاً تتفاوت تبعاً للكائنات الدقيقة وظروف التحضين أو كلاهما (Chang et al., 1996) وبعض الكائنات اللا هوائية سوف تحول الفينولات عديدة الكلورة إلى مونوكلوروفينول والبعض قد ينتهي على صورة فينول . لذلك فإن التحول اللا هوائى يحدث كما يلي :



مع الهكساكلوروبنزين ويحدث تتابع مشابه مع بنثاكلوروفينول مع المشابهاً التي تنتج ودرجة فقد الهالوجين تعتمد على ظروف البيئة ومجاميع الكائنات . من المركبات الكلورينية الأخرى التي تفقد الهالوجين اختزالياً في هذا الطراز ٢,٤ - دايكلوروفينوكسى أسيتيك أسيد (٢,٤ - د) ومركب ٢,٤,٥ - ترايكلوروفينوكسى أسيتيك أسيد (٢,٤,٥ -

تسى (إنتاج ٤- كلورفينوكسى أسيتيك أسيد ، ومركب ٥،٢ - دايكلوروفينوكسى أسيتيك أسيد على التوالي فى الرواسب اللا هوائية (Bryant , 1992) وهبتا - وهكسا - وبنثا كلورينثيد - دايبنزو - بارا - ديوكسينات إلى تتراكلورينثيد دايبنزو - بارا - ديوكسينات فى الرواسب اللا هوائية (Adriaens et al. 1995) والتتراكلورينثيد إلى تراى - داي ، ومونوكلورينثيد دايبنزو - بارا - ديوكسينات بواسطة المزارع اللا هوائية الغنية . لا يمكن عمل تعميم الآن حول أى المشابهات تتكون .

أسئلة إضافية توجد فى الجدول (٧-١٠) . ولو أن معظم هذه التفاعلات لنقد الهالوجينات الاختزالى لا هوائية فإن العملية أحيانا تكون هوائية كما فى بنثاكلورونيتروبنزين (PCNB) .

الأكانات والاكينات الهالوجينية : فقد الهالوجين الاختزالى

الأكانات والاكينات التى تحتوى على الهالوجينات تفقد الهالوجينات اختزاليا بواسطة الميكروبات اللاهوائية . الأمثلة مدونة فى الجدول (٧-١١) . ذرات الكلورين يحدث لها إحلال بذرات الأيدروجين وإذا كانت الأكانات الكلورينية تحتوى على ٢ ، ٣ ، ٤ مكونات كلورينية فإن كل منها تختزل تنابعا $CCl_4 \rightarrow HCCl_3 \rightarrow H_2CCl_2$



جدول (٧-١٠) : الوسائط ومنتجات فقد الهالوجين الاختزالى للمركبات العطرية

Substrate	Products	System	Reference
Bromacil ^a	3-sec-Butyl-6-methyluracil	Mc	Adrian and Sufita (1990)
Bromobenzoates	Benzoate	Mc	Sufita et al. (1982)
4-Chlorophenol	Phenol	Sd	Gibson and Sufita (1986)
Dicamba	2,4-Dihydroxy-3,6-dichlorosalicylate	Mc	Taraban et al. (1993)
Dichlorobenzoates	Monochlorobenzoates	Sd	Gibson and Sufita (1986)
2,4-Dichlorophenol	Phenol	Sd	Gibson and Sufita (1986)
Diuron	3-Chlorophenylurea	Mc	Stepp et al. (1985)
Pentachlorobenzyl alcohol	Tetrachlorobenzoates	So	Ishida (1972)
Pentachloronitrobenzen e	Tetrachloroaniline	So,mc	deVos et al.(1974) , Mora Torres et al. (1996)
2,3,5-Triiodobenzoate	Diiodobenzoates	So	Moy and Ebert (1972)

N heterocycle) derivative.)^aA pyrimidine

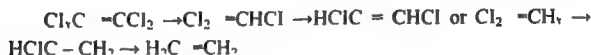
Mc - مزرعة مختلطة sd - راسب so - ترية

جدول (٧-١١) : الوسائط ومنتجات فقد الهالوجينية للألكانات والألكينات الهالوجينية

Substrate	Products	System	Reference
Carbon tetrachloride	Chloroform , dichloromethane	Mc/an	Stromeyer et al.(1992)
Chloroform	Dichloromethane	Mc/an	Gupta et al. (1996)
Trichlorofluoromethane	Dichlorofluoromethane	Mc/an	Sonier et al. (1994)
1,1,2,2-tetrachloroethane	1,1,2-Trichloroethane, ds- and trans-1,2- dichloroethylene	Mc/an	Chen et al. (1996)
1,1,1-Trichloroethane	1,1-Dichloroethane, vinyl chloride , dichloromethane	Mc/an	Ahlert and Ensminger (1992)
1,1,2-Trichloroethane	1,2-Dichloroethane, vinyl chloride	Mc/an	Chen et al. (1996)
1,2-Dichloroethane	Chloroethane, ethylene	Mc/an	Chen et al. (1996)
Tetrachloroethylene (PCE)	TCE,ds- and trans-1,2-and 1,1-dichloroethylene, vinyl chloride ,ethylene	Mc/an	Fathepure and Tiedje (1994) ,Holliger et al.(1993) ,Skeen et al. (1995)
Trichloroethylene (TCE)	Ds-1,2- Dichloroethylene,vinyl chloride , ethylene	Mc/an	Wild et al. (1995)

Mc = مزرة مختلطة an = لا هوائي

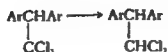
نفس التفاعلات تحدث مع الألكينات الكلورية مثل نتر أوتر إيكلورواثيلين الذي يعرف
بذلك PCE , TCE :



المركب قبل الأخير Penultimate فى التتابع (كلورواثيلين) يشيع تسميته فينيل
كلوريد . هناك أمثلة أخرى عن فقد الهالوجينية الاختزالية موجود فى الجدول (٧-١٢) .
فقد الهالوجينية الاختزالية ليست محدودة للمركبات العطرية ، الألكانات والألكينات . كمثال
الكائنات الدقيقة الموجودة فى أعور الجردان تقوم بفقد الكلورين الاختزالي لمركب
ترايكورو أسيتيك أسيد (Maghaddam et al. 1996) :



قد يحدث مناظر مع الوسائط مثل ددت التى فيها شق ترايكورو الكيل .



المنتج الذي يتكون من الدنت هو DDD وهو يتكون في التربة ومياه البحار وفي المزارع الميكروبية وهذا التحول يحدث لا هوائيا وهوائيا .

جدول (٧-١٢) : الوسائط ومنتجات فقد الهالوجينية الاخر الى للاكائنات والاكينات

Substrate	Products	System	Reference
Bromoethane	Ethane	Mc	Belay and Daniels (1987)
Bromotrichloromethane	Chloroform	Mc	Lam and Vilker (1987)
Chloropicrin	Nitromethane	Mc	Castro et al. (1983)
1,2-Dichloroethane	Ethane	Mc	Holliger et al. (1990)
Dichloroethylenes	Chloroethylene	Gw	Wilson et al. (1982)
Tetrachloroethylene	Chloroethylene	Sd.mc	Parsons et al.(1985),Disteato et al.(1991)
Tetrachloromethane	Dichloromethane	Mc	Egli et al. (1987)
1,1,1-Trichloroethane	1,1-Dichloroethane	Sd	Parsons et al.(1985)
Trichloroethylene	Chloroethylene, 1,2-dichloroethylene, ethylene	Gw,so,mc	Wilson et al. (1986), Kloeffer et al.(1985), Freedman and Gossett (1989)

Mc = مزرعة مختلطة gw = مياه أرضية sd = رواسب so = تربة

المركبات الهالوجينية : فقد الهالوجين بالتحلل المائي بالانزيمات Hydrolytic

بعض الكائنات الدقيقة تزيل الهالوجينات في عملية التحلل المائي حيث يحدث إحلال للهالوجين في الجزء العطري أو غيره بواسطة مجموعة الأيدروكسيل (OH . في الغالب الناتج يحدث له تمثيل لاحق وفي بعض الأحيان بواسطة تحول الأيدروكسيل إلى كربونيل أو كوينون :

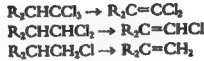


لذلك فلن نرا - ٣,١ - دايكلوروبروبين يتحول إلى ترانس - ٣ - كلورواليل الكحول في التربة (Ou et al., 1995) وهكساكلوروبنزين يتحول إلى بنتاكلورفينول في نموذج النظام البيئي (Lu et al.1978) والفطريات قادرة على الإزالة بالتحلل المائي ذرة كلورين واحدة من ٤,٢ - ن - تريكلوروفينول ويتأكسد الناتج بعد ذلك . الكلورين

المرتبط بحلقة الفريازين في مبيد الأترزين يمكن أن يحل محله مجموعة الأيدروكسيل بواسطة الفطر (Couch et al. 1965) والكلوروينيل لمبيد البروباكلور يتحول إلى هيدروكسي مثيل في التربة .

المركبات الهالوجينية : فقد الأيدروجين والهالوجين Dehydrogenehalogenetion

من الوسائل الأخرى لتحويل الوسائط الهالوجينية تلك التي يحدث فيها إزالة لكلا الهالوجين والأيدروجين في تزامن . هذه التفاعلات قد تحدث مع ذرات الكربون التي فيها ثلاثة أو اثنين أو ذرة واحدة من الكلورين .



هذه الأسواع من التفاعلات تحدث في تمثيل الدنت . التفاعل الأول يحدث بواسطة تحول الدنت إلى ناتج يعرف DDE والتفاعل الثاني يحدث متأخرا في الانهيار عندما تحدث فقد للأيدروجين والهالوجين تباعا للمركب (DDMU) . هذه التحولات تحدث في المزرعة والتربة وماء البحر وفي مياه الصرف . اللندين (مبيد حشري α ١,٢,٣,٤,٥,٦,٧,٨ - هكساكلور سيكلوهكسان يحدث له فقد للأيدروجين والهالوجينية كذلك في التربة والمزرعة الميكروبية حيث يفقد الميكروالكان الكلور والأيدروجين لإعطاء حلقة غير مشبعة . التمثيل في المزرعة لمركب ٢,١ - دايروموثيان (EDB يبدو أنه يتبع فقد الأيدروجين والهالوجين (Deniels , 1987&Belay) .

المركبات الهالوجينية : هجرة الهالوجين Halogen migration

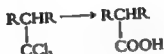
في بعض الحالات يحدث تفاعل يؤدي إلى هجرة الكلورين من ذرة كربون إلى أخرى . لذلك فإن الفطر يحول المركب ٤,٢ - دايكلورو فينوكسي أسيتيك أسيد (٤,٢ - د) إلى ٥,٢ - دايكلورو - ٤ - هيدروكسي فينوكسي أسيتيك أسيد حيث يحدث إحلل للكلورين من ذرة الكربون رقم (٤) وتتحرك لذرة الكربون رقم (٥) وفي مثال آخر واحدة من ذرات الكلورين في المركب ٢,١,١ - ترايكلوروايثيلين (TCE) تتحرك حيث أن ذرات الكلور الثلاثة موجودة على ذرة كربون واحدة حيث تعمل البكتريا على تحويل TCE إلى ٢,٢,٢ - ترايكلورو إيثانول والتراي كلورواستيتك أسيد .

المركبات التي تحتوي على تراكى هالوميثيل $(RCC)_2$ ، $(RCF)_2$: التحول

العديد من الكيمائيات الزراعية تحتوي على تراكيلوروميثيل أو مكون إحلالي ترايفلوروميثيل . هذه المركبات يمكن أن تمثل كى تعطى الأحماض الكربوكسيلية المناظرة:



من الحالات المؤقّة جيداً تهيّار الدنت فى المزرعة (Wedemeyer , 1967) والمياه العذبة حيث R فى المعادلة هى ٤ - كلوروفينيل :



فى هذه العملية يحدث تكوين مواد متوسطة عديدة . العمليات التى تمثل بشكل كبير نفس النوع من التحول تحدث فى تمثيل النترابيرين [٢ - كلورو ٦ - (ترايكلوروميثيل) بيريدين] إلى ٦ - كلوروبيكولينيك أسيد فى المزرعة وفى التربة وكذلك إحلال ترايفلوروميثيل فى المبيد الحشرى فلوفاينثات بواسطة الكربوكسيل فى التربة (Staiger and Quistand , 1983) .

المركبات الهالوجينية : التحول إلى مشتقات مئيل ثيو Methylthio

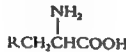
لقد حظيت العملية التى تقوم بها الكائنات الدقيقة بإحلال واحدة من ذرات الكلورين فى المركب ٤,٢ - دايكلورو - ١ - نيتروبنزين أو المبيد الفطرى كلوروثالونيل مع مجموعة المئيل ثيو (Taharc et al.1981).



المادة الوسطية والمركب الذى يضاف إليه مجموعة مئيل ثيو غير معروف . الميتريپوزين مبيد غير كلورينى يتحول كذلك إلى مركب مئيل ثيو ولذلك إذا كان يوجد نظام شائع صارم فإن الهالوجين يجب أن يتحول إلى مادة وسطية أخرى والتى بدورها تتحول إلى منتج مئيل ثيو .

الأمينات : فقد الأمين الاختزالي Reductive deamination

النتروجين (N) في الأمينات الأولية (RNH₂) يمكن أن يزال بواسطة ميكانيكية اختزال أو تحلل مائي أو فقد الأيدروجين والأمين . الأحماض الأمينية من أكثر المجاميع التي درست في مركبات الأمينو الأولية وأن نموذج حمض الألفا أمينو .



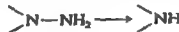
قد يحدث تمثيل ابتدائي لإنتاج الأمونيوم بالإضافة إلى المركبات التالية :



تحدث عملية اختزال متطابقة حيث تقوم البكتريا اللا هوائية باختزال مجاميع الأمينو لمركب تراهي أمينو تولوين لإنتاج التولوين (Booqathy et al. 1993 . مع مجموعة أمينو واحدة تكون العملية على النحو التالي :



الأمينو المرتبط بالنتروجين في المركبات الحلقية غير المتجانسة قد يحدث لها فقد أمين اختزالي كما في انهيار ميبد الحشائش ميثيريبيوزين في القربة والمبيد الحشري ميتامثيرون في المزرعة الميكروبية .

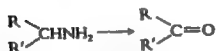


الأمينات : فقد الأمين عن طريق التحلل المائي Hydrolytic deamination

بالإضافة إلى الأحماض الأمينية فإن عدد من المركبات المخلقة يمكن أن تفقد مجموعة الأمين بواسطة التحلل المائي . الناتج هو مركب إيدروكسيلي مقابل . العديد من الأمثلة موجودة في الجدول (٧-١٣) .



بعض الأمينات قد تتحول إلى مركبات كربونيل . التفاعلات تكتب هكذا :



لقد حدث هذا التحول في المزرعة الميكروبية مع مركب بنزيل أمين والمبيد العشبي جلوفيسينات والسيكلوهكسامين . من المعروف أن مركب الكربونيل يتكون بعد فقد الأمين الابتدائي بالتحلل المائي .



جدول (٧-١٣) : الوسائط ونواتج فقد الأمين بواسطة التحلل المائي

Substrate	Products	System	Reference
Anthranilic acid	2,3-Dihydroxybenzoate	Mc	Staron et al. (1966)
Asulan	4- Hydroxysulfonate	Mc	Balba et al. (1979)
Chlornitrofen	4- (2,4,6- Trichlorophenoxy)phenol	So	Oyamada and Kuwatuku (1979)
2-Chloro-1,3,5-triazine-4,6-diamine	Hydroxy derivative	Mc	Grossenbacher et al. (1984)
Cyclohexylamine	Cylohexanol	Mc	Tokieda et al. (1979)
Dinoseb	Hydroxy derivative	Mc	Kaake et al. (1995)
1,4-Diaminobenzene	4- Hydroxyaniline	Se	Udod (1972)

Mc = مزرعة مختلطة so = تربة se = ماء بحر

الأمينات : الأستلة : Acylation

من الاقترانات الشائعة التي تحدث بواسطة الكائنات الدقيقة ن - أستلة في هذه عمليات فإن الامين العطري يتحول إلى مشتق ن - أسيل . من أكثر التفاعلات الشائعة ن - أستلة ون - فورملة N-formylations .



جدول (٧-١٤) : الوسائط ومنتجات ن - أستلة للأمينات العطرية

Substrate	Products	System	Reference
4-Aminoazobenzene	Acetanilides	Mc	Idaka et al. (1982)
Aniline	Acetanilide, formanilide	Mc	Cerniglia et al. (1981)
Anthranilic acid	N-Acetylanthranilic acid	Mc	Lubbe et al. (1986)
Benzidine	Mono- and diacetyl derivative	So	Lu et al. (1977)
Bifenox	Acetyl and formyl derivatives	So	Ohyama and Kuwatsuka (1978)
Chlormethoxyini	Acetyl and propionyl derivatives	So	Niki and Kuwatsuka (1976)
4-Chloroaniline	Acetyl and propionyl derivatives	Mc	Engelhardt et al. (1977)
4-Chloroaniline	Acetyl and formyl derivatives	Mc	Freitag et al. (1984)
Chlornitrofen	Acetyl and fomyl derivatives	So	Oyamada and Kuwatsuka (1979)
3,4-Dichloro-4-nitroaniline	Formyl derivative	So	Keamey and Plimmer (1972)
Dinoseb	Acetyl derivative	Mc	Wallnofer et al. (1978)
Linuron	3,4-Dichloroacetanilide	Mc	Funtikova (1979)
4-Toluidine	Formyl and acetyl derivative	Se	Hallas and Alexander (1983)

se - مياه بحر

so - تربة

Mc - تربة مختلطة

ففى بعض الأحيان فإن مشتقات ن - بروبيونيل ($\text{CH}_3\text{ArNHCH}_2\text{CH}_3$) تتكون . بعض الأمثلة المبكرة مدونة فى الجدول (٧-١٤) . حديثاً وجد أن ن - الأسطة تحدث حيث تقوم الكائنات الدقيقة باختزال مركبات داي - تراينثرو بما فيها TNT إلى الأمينات العطرية المقابلة ويعتدّ تحدث أسئلة الأمينات .

مركبات الأمينات Amines : ن - مثلة N - methylation

الأمينات الأولية قد يحدث لها ن - مثلة والمركب الناتج هو مونومثيل ، داي مثيل أو كلاهما . كمثال فإن الكائنات الدقيقة فى المزرعة يمكن أن تحول الأنيلين إلى ن - مثيل ، ن ، ن - ديمثيل أنيلين .

الأمينات الثانوية والثلاثية ومركبات ن - الرباعية : التحولات

بعض الأمينات الثانوية والثلاثية ومركبات النتروجين الرباعية ذات تأثيرات بيئية كبيرة . عندما تكون المكونات الإحلاية المرتبطة بالنتروجين ومجاميع الاكليل فإن هذه الأجزاء يمكن إزالتها . لقد تأكد ذلك من إزالة مجاميع الاثيل والايثوبوبيل المرتبطة بالنتروجين من مبيد الأترالزين للحصول على منتجات ن - غير الكيلية وهى العملية التى تحدث فى التربة وفى المزارع البكتيرية .



فى هذه الحالات فإن الشق الذى يزال من النتروجين يحدث له إحلال بواسطة الأيدروجين . التمثيل بواسطة البكتريا للأمين الثلاثى قد تؤدى إلى إنتاج الأمين الثانى كما يحدث مع تحول دوديسيل ديمثيل أمين إلى مركب ديمثيل أمين (Kroon et al., 1994) .

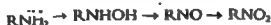


على نفس المنوال فإن التريامثيل أمين يبقى كمنتج عندما تقوم البكتريا بهدم مركبات النتروجين الرباعية هكذا ديسيل تريامثيل أمونيوم كلوريد .

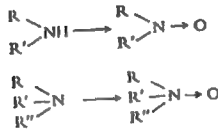


الأمينات Amines : ن - لكسدة N - oxidation

النتروجين فى الأمينات الأولية قد تتأكسد . النواتج التى تتراكم قد تكون واحدة أو عديد من التفاعلات الآتية :



المنتجات الأكثر شيوعاً يبدو أنها مركبات النيترو (RNO_2) ولكن الهيدروكسيل أمينو ($RNHOH$) أو مشتقات النيتروزو (RNO) تظهر كذلك . الأمينات الثانوية ($RNHR$) أو الأمينات الثلاثية $[R(R')NR]$ قد تتحول إلى ن - أكاسيد المقابلة .



العديد من الأمثلة مدونة في الجدول (٧-١٥) .

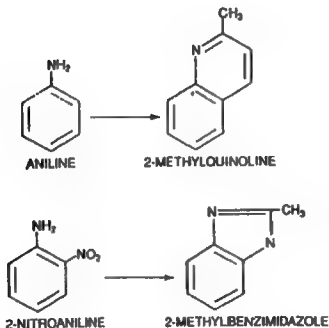
جدول (٧-١٥) : الوسائط ومنتجات ن - أكسدة الأمينات

Substrate	Products	System	Reference
4-Aminobenzoate	4-Nitrobenzoate	Mc	Sloane et al. (1963)
2-Amino-4-nitrophenol	2,4-Dinitrophenol	Mc	Madhosingh (1961)
Aniline	Phenylhydroxylamine, nitrobenzene	Mc	Lyons et al. (1984), Russel et al. (1979)
4-Chloroaniline	4-Chlorophenylhydroxylamine, 4-chloronitrosobenzene	So,mc	Freitag et al. (1984), Kaufman et al. (1973)
3,4-Dichloroaniline	3,4-Dichlorophenylhydroxylamine, 3,4-dichloronitrosobenzene	Mc	Lee and Kim (1978)
2,6-Dimethylpyridine	N-oxide derivative	Mc	Kost et al. (1977)
Tridemorph	Tridemorph N-oxide	So	Otto and Drescher (1973)

Mc = مزعة مختلطة So = نوية

الأمينات : التحول إلى المركبات النتروجينية الحلقية غير المتجانسة N- Heterocyclic

فى بعض الأحيان تتكون سلاسل جديدة من المنتجات فى تمثيل الأمينات العطرية والنسب فيها تنتج مركب حلقى ثلثى . إذا كان الوسيط يحتوى ذرة نيتروجين واحدة فإن الحلقة الثالثة تحمل هذا النتروجين . هذا ولو أنه إذا كان الوسيط يحتوى على نيتروجين ثانى أورثو لمجموعة الأمينو فإن الحلقة الثانية تحتوى كلا ذرتي النتروجين . لذلك فإن الانيلين يتحول فى مياه الصرف إلى ٢- ميثيل كونيولين و ٢- نيتروانيلين يتحول لينتج ٢- ميثيل إيميدازول (Hallas and Alexander , 1983) . هذا موضح فى الشكل (٧-٤) . بعض مبيدات الحشائش تحتوى على داي إثيل أمينو $[v(-CH_2RN(CH_2)_v]$ لو دايروبيل أمينو $[v(-CH_2CH_2RN(CH_2)_v]$ على الحلقة العطرية والأورثو الخاص بهذه المجاميع هو مجموعة نيترو . هذين المجموعتين يتحولان إلى إيميدازولات فى تفاعل مشابه لذلك الموضح فى الشكل (٧-٤) . هذا النوع من التحول سجل مع الدانترامين فى التربة (Smith et al. 1973) والمزرعة الميكروبية .



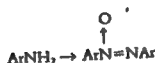
شكل (٧-٤) : التكوين الميكروبي للمركبات الحلقية غير المتجانسة النتروجينية . ومركب فلوكلورالين فى التربة ومركب لوربرالين فى التربة . فى هذه التحولات يفترض أن مجموعة الأمين تختزل ويتكون الاقتران لاضافة ذرة الكربون لواحد أو اثنين من ذرات النتروجين ونقل الحلقة .

الأمينات : الازدواجية Dimerization

هناك عدد من الأمينات العطرية تتخل في تفاعل الازدواجية أو الديمرة . المنتجات قد تكون الأزوبنزينات .



أو الأوكسي بنزينات .



في بعض الأحيان تتخل ن اضافية لتكوين الثريازين .



جدول (٧-١٦) : الوسائط ونواتج ديمرة الأمينات

Substrate	Products	System	Reference
4-Chloroaniline	4,4'-Dichloroazobenzene , 4,4'-dichloroazoxybenzene	Mc,so	Kaufman et al.(1973), Freitag et al.(1987)
4-Chloroaniline	1,3-Bis(4-chlorophenyl)triazene	Mc	Minard et al.(1977)
3,4-Dichloroaniline	3,3',4,4'-Tetrachloroazobenzene	So,mc	Bartha and Pramer (1967),Kaufman et al.(1972)
3,4-Dichloroaniline	1,3-Bis(3,4-dichlorophenyl)triazene	Mc	Corke et al.(1979)
2,4-Dinitrotoluene	2,2'-Dinitro-4,4'-azoxytoluene	Mc	McCormick et al.(1978)
Imugan	3,3',4,4'-Tetrachloroazobenzene	Si	Satiriou et al.(1976)
Karsil	3,3',4,4'-Tetrachloroazobenzene	So	Bartha (1968)
Sweep	3,3',4,4'-Tetrachloroazobenzene	So	Bartha and Pramer (1969)
TNT	4,4'-Azoxy-2,2',6,6'-tetranitrotoluene	Mc	McCormick et al. (1976)
Trifluralin	Azoxbenzene derivative	So	Golab et al.(1976)

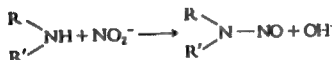
تربة = SO

مزرعة مختلطة = Mc

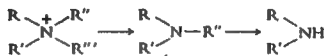
العملية قد تحدث بعد إدخال الأمين العطري إلى المزارع الميكروبية أو التربة أو قد تتطلب الخطوات الابتدائية لإنتاج الأمين التي يحدث لها حينئذ ديمرة كما في اختزال مجاميع الثيرو في مركب TNT أو التريفلورالين أو سلائل لخطوات أخرى مع المبيدات اميوجام ، كارسيل ، بروبانيل ، سويد لإنتاج المركب العطري المناسب . العديد من الأمثلة موجودة في الجدول (٧-١٦) . من الممكن أن خطوة الديمرة قد تكون غير حيوية

الأمينات الثانوية (RNHR') : ن - نترزة N-Nitrosation

مجاميع النيتروزو (- NO) قد تضاف إلى الأمينات الثانوية . هذه العملية التي تسمى ن - نيتروزة وهي ذات أهمية خاصة لأن العديد منه مركبات ن - نيتروزو (في الغالب تسمى نيتروزو أمينات) وهي سموم مزمنة وفي الغالب عدد التركيزات المنخفضة. العديد أو معظمه تعتبر مواد مسرطنة ومحفزة للطفرات كما أن بعضها يحدث تشوهات خلقية . تفاعل ن - نيتروزو الفعالية تتضمن أمين ثانوى أو نتريت :



للتنريت بتركيزات كافية لعملية ن - نيتروزة تتكون من النترات أو الامونيوم في العديد من البيئات الطبيعية . الأمينات الثانوية كالية الوجود وقد تتكون في البيئات الطبيعية والملوثة من الأمينات الثلاثة أو مركبات النتروجين الرباعية .



لقد سجلت ن - نيتروزوية لمركب ديمثيل أمين في التربة والمزارع الميكروبية والدافنسيل أمين في المزارع ومركب داي أمين في ماء البحيرات وماء الصرف ومركب

التراي ميثيل أمين في مياه الصرف والبحيرات والتربة والمزارع الميكروبية (Ayanaba et al., 1973)

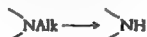
الأمينات : إضافة الكبريت addition S

التحول الجديد الذي لم يلاحظ في الغالب في إضافة الكبريت لمحتوى على مجموعة ميثيل إلى الأمين . للوسط في المزرعة الميكروبية كان ٦,٧ - داتيترو - ٤ - تريفلورومثيل أنيلين (Lusby et al. 1980) .



الكيل أمينات : ERNHALK, RN(ALK)₂, RN⁺(ALK)₃ ، فقد الأكلية

الأمينات المختلفة المخلقة والطبيعية تحتوي على واحدة أو اثنين أو ثلاثة مجاميع الكيل . العديد من مبيدات الحشرات لها هذه التراكيب . المنتجات المخلقة والطبيعية قد تكون أمينات ثانوية ((RNHR) أو ثلاثية. [R (R') NR] وشقوق الألكيل قد تكون ميثيل أو إيثيل أو مجاميع البروبيل - فقد الألكيل النتروجيني عملية اختزال من النادر تعريف الجزء الذي سي زال .



بعض الأمثلة موجودة في الجدول (٧-١٧) .

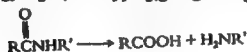
جدول (٧-١٧) : الوسائط ومنتجات ن - فقد الكلة

Substrate	Products	System	Reference
Atrazine	Mono - and didealkyl derivatives	So,mc	Beynon et al.(1972a), Behki and Khan (1994)
Chlortholuron	Mono - and dideethyl derivatives	So	Gross et al. (1979)
Dimethylethylamine	Ethylamine	Mc	Fahlbusch et al. (1983)
Dinitramine	Mono - and dideethyl derivatives	So	Smith et al. (12973)
Diuron	Mono - and dideethyl derivatives	So,mc	Dalton et al.(1966),Tilmans et al.(1978)
Fluchloralin	Dealkyl derivative	So	Keamey et al.(1976)
Fluometuron	Mono - and dideethyl derivatives	So,mc	Rickard and Camper (1978),Bozarth and Funderburk (1971)
Linuron	Mono - and dideethyl derivatives	Mc	Tillmans et al. (1978)
Monuron	Mono - and dideethyl derivatives	Mc	Tillmans et al. (1978)
Profluralin	Depropyl derivative	Mc	Stralka and Camper (1981)
Simazine	Mono - and dideethyl derivatives	So,mc	Beynon et al.(1972b), Keamey et al. (1965)
Trifluralin	Mono - and didepropyl derivatives	So,mc	Keamey et al.(1976)
Trimethylamine	Dimethylamine	Se,sw,mc	Ayanaba and Aelxander (1973 , 1974)

Mc = مزرعة مختلطة SO = تربة SW = مياه صرف SE = مياه بحر

الكربامات (RC - NHR') والأميدات (RCNH₂) : الانقسام

عدد من مبيدات الحشائش والمبيدات الحشرية والفطرية من الكربامات والأميدات توجد بين الكيمياء الصناعية . هذه قد تتحول إلى حامض الكربوكسيليك المقابل والأمين أو كلاهما . من النادر تعريف ناتجى الانقسام :



بعض الأمثلة موجودة فى الجدول (٧-١٨) .



جدول (٧-١٨) : الوسائط ونواتج انقسام الكاربامات والأميدات

Substrate	Products	System	Reference
Acrylamide	Acrylic acid	So	Nishikawa et al.(1979)
Alachlor	2,4-Diethylaniline	Mc	Tiedje and Hagedorn (1975)
Asulam	Sulfanilamide	Wo,mc	Smith and Milward (1983), Balba et al.(1979)
Barban	3-Chloroaniline	So,mc	Quilt et al.(1979), Wright and Forey , (1972)
Carbendazim	2-Aminobenzimidazole	So	Baude et al.(1974)
2-Chloro-benzamide	2-Chlorobenzoic acid	Mc	Fournier and Catoux (1972)
Disflubenzuron	4-Chlorophenylurea	So,mc	Verloop et al. (1975), Seufferer et al. (1979)
Fluometuron	3-Trifluoromethylaniline	So	Bozath and Funderburk (1971)
Linuron	3,4-Dichloroaniline	Mc	Wallnofer (1969)
Melobromuron	4-Bromoaniline	Mc	Tweedy et al.(1970)
Propanil	3,4-Dichloroaniline	So	Bartha and Pramer (1967)

So = نرية mc = مزرعة مختلطة

النتريلات $(RC \equiv \bar{N})$: التحول إلى الأميدات وأحماض كربوكسيلية

العديد من النتريلات ذات أهمية في الصناعة أو كمبيدات . قد تتحول هذه المركبات إلى الأميدات أو أحماض الكربوكسيلية المناظرة أو كلاهما . تتابع التفاعل يبدو كالآتي :



هذا النوع من التحول يحدث مع ثلاثة من البنزونيتريلات ثنائية الهالوجينية التي تحدث كمبيدات أعفان تسمى دايكلوبيبسيل (, ١٩٧٢Vrtb;ppl) في التربة والبروموكسبسيل في التربة والمزارع الميكروبية (Collins, 1973) والايوكسبسيل في

المزارع الميكروبية . تحدث تحولات مرافقة مع الاكربونتريل وكذلك الترابى اكريلونتريل فى المزارع الميكروبية ومبيد الحشائش سينغازين فى التربة (Beyhjon et al. 1972b) .

مركبات ن - - نيتروزو (نيتروسلمينات) : فقد النيتروزوية

كما ذكر فإن مركبات ن - نيتروزو ذات أهمية لأن العديد منها مسرطن أو مطفر أو يحدث تشوهات خلقية عند تركيزات منخفضة . هذه المركبات قد تتحول فى المزارع الميكروبية إلى الأمينات الثانوية المقابلة كما وجد مع مركب ن - نيتروزو دايثيل أمين (Royland and Grasso , 1975) .



Reduction : الاختزال : Azobenzenes

فى بعض الأحيان تكون الكائنات الدقيقة قادرة على اختزال مركبات ن و ن - ديمر والأزوبنزين إلى الأمينات المقابلة كما هو الحال مع مركب ٤ - أمينو أزوبنزين فى المزرعة الميكروبية (Idaka et al. 1982)



مركبات نيترو (rRNO) : الاختزال

فى تمثيل مركبات النيترو العطرية التى تحتوى مجموعة نيترو واحدة (ArNO₂) فإن التحول فى الغالب يستلزم اختزال متتابع لتكوين النيتروزو أو الهيدروكسيل أمينو ومركبات الأمينو المناظرة .



هذا ولو أن المادتين الوسطيتين قد لا يكشف عنهما وقد يتم اخراجها وثباتها . نفس النوع من التتابع قد يحدث عندما يحتوى الوسيط على مجموعتين أو ثلاثة من النيترو ولكن مجموعة أو أخرى من النيترو فى هذه الحالات قد تحتزل بشكل كامل إلى -NH₂ وقد يحدث اختزال جزئى إلى -NO أو -NHOH أو تظل بدون تغيير . أى من هذه المركبات سيوجد يعتمد على نوع الكائن الدقيق الذى قام بالتحول . الاختزال الكامل نأكد عند تحول النيتروفينولات ، ٤ - نيتروبنزويك أسيد ، ٤ - نيتروانيلين إلى مركبات الأمينو المقابلة بواسطة الميكروبات اللا هوائية (Goronsty et al. 1993) . هذه الاختزالات قد

تجرى كذلك بواسطة بعض الكائنات الدقيقة الهوائية وفي البيئات الهوائية . تكوين مركبات ٢- نيتروزو - ، ٢- هيدروكسيل أمينو ، ٢- امينو ٦- نيتروتولوين من ٦,٢ - داي نيتروتولوين بواسطة البكتريا والتي تحدث التحول في خطوات متتابعة ولكن واحد فقط من إحلالات النيترو بينما نوع آخر من البكتريا يكون اثنان من مونو هيدروكسيل أمينو داي نيتروتولوينات $[(O_2N)_2 ArNH_2]$ واثنان من امينو داي نيتروتولوين $[(O_2N)_2 Ar(NH_2)_2]$ من مركب $Ar(NH_2)$ وكذلك داي امينو مونونيتروتولوين $[(O_2N) Ar(NH_2)_2]$ من مركب ٦,٤,٢ - ترانينيترو تولوين (TNT) . مع إمكانية واحد أو اثنين أو ثلاثة إحلالات والتي قد تكون - NO ، - NHOH ، - NO أو - NH₂ . فإن المركب المتراكم قد يكون واحد من عديد وقد وجد عديد من المركبات . بالإضافة إلى ذلك وفي بعض الحالات كما في التحول البكتيري لمركب ٤,٢ - داي نيترو فنيول إلى ٢- هيدروكسي - ٥ - نيترو بيثا ٤,٢ - داي انيويك أسيد (Ecker et al. 1992) تظل مجموعة نيترو باقية حتى بعد انقسام حلقة البنزين . توجد أمثلة إضافية مدونة في الجدول (٧-١٩) .

جدول (٧-١٩) : الوسائط ومنتجات اختزال مجاميع النيترو

Substrate	Products	System	Reference
4-Chloronitrobenzen	Nitroso,hydroxylamino,nd amino derivatives	Mc	Corbett and Corbett (1981)
2,6-Dichloro-4-nitroaniline	Amino derivative	So	Van Alfen and Kosuge (1976)
1,2-Dinitrobenzene	Nitroaniline	Se	Hallas and Alexander (1983)
2,4-Dinitrophenol	2-Amino-4-nitrophenol	Mc	Madhosingh (1961)
Methyl parathion	Amino methyl parathion	So	Adhya et al. (1981)
Nitrobenzene	Aniline	Se,mc	Hallas and Alexander (1983), Catwright and Cain (1959)
4-Nitrobenzoic acid	4-Hydroxylaminobenzoic acid	Mc	Gingell (1973)
Nitroluenes	Toluidines	Se	Hallas and Alexander (1983)
Parathion	Aminoparathion	So	Adhya et al. (1981)
RDY	Trinitrosotriazine	Se	McComick et al.(1980)
TNT	4-Amino-2,6-dinitrotoluene	Gw,so	Pereira et al.(1979),Penningtoh and Patrick (1990)
3-Trifluoro-methyl-4-nitrophenol	Amino derivative	Sw	Bothwell et al. (1973)

Mc - مزرعة مختلطة SO - تربة Se - مياه بحر gw - مياه أرضية sw - مياه صرف

مركبات نيترو : فقد النترنة بالتحلل المائي Hydrolytic denitration

بعض الكائنات الدقيقة قادرة على إزالة مجموعة النيترو بواسطة التحلل المائي تاركة مجموعة ايدروكسيل مكانها . يفترض أن ذرة النتروجين N تنفرد على صورة نترت :

$$\text{RNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ROH} + \text{NO}_2^- + \text{H}^+$$



هذا تآكل في التحول الذي يحدث في المزارع الميكروبية لمركب ٤- نيتروفيனால் إلى هيدرونيوم (Gibson & Spain , 1991) ومبيد الحشائش DNOC (٦,٤ - دانيترو - أورتو - كريزول) إلى ٥,٣,٢ - تراى هيدروكسي تولوين (, Tewfit and Evans 1966) ومركب ٣,١ - دانيتروبنزين إلى النيتروفيனால் (Dey and Godbole , 1986)

مركبات نيترو : فقد النترنة بالاختزال Reductive denitration



لقد تأكد هذا التحول بواسطة البكتريا التي تحول ٥,١ - دانيتروبنزين إلى ٥ - نيتروبنزين (Dopathy et al., 1994) .

إسترات النترات (RONO₂) الانقسام



إسترات المونو - ، الداي - ، التراى نترات تتعرض للانحياز الحيوى حيث يحدث إحلل مجموعة الايدروكسيل OH - بمجموعة ONO₂ - النواتج تكون مونو ، داي ، تراى هيدروكسي . كمثال فإن مركب جلسريل تراهى نترات (يطلق عليه بشيوع نيتروجلسرين) يتحول في خطوات متتابعة بواسطة المزارع الميكروبية إلى جلسرول دانيترات وبعد ذلك إلى مشابهات جلسرول مونونترات وفي النهاية إلى جلسرول . على نفس المنوال فإن الاثيلين جليكول دانيترات ينهار بواسطة البكتريا إلى الاثيلين جليكول . في هذه إسترات النترات يمكن توضيح التتابع كما يلي :



الرابطه كربون - كبريت : الانقسام C - S Cleavage

عدد من المركبات الهامة بينيا تحتوى على روابط ك - كس . هذه تتضمن الثيواثيرات (RSR') واحماض السلفونيك (H - RSO) . من الشائع أن طبيعة تفاعل الانقسام غير مؤكدة بسبب قلة عدد المركبات التي عزلت . مع الثيواثيرات تنتج الثيول (RSH) كما فى حالة الميثونين والاثيونين فى التربة . يحدث نوع مشابه من التحول الذى يودى إلى هدم مركب اودرام فى المزرعة الميكروبية :



فى انهيار المبيد الحشرى ملاثيون فى التربة والمزارع الميكروبية ثم تعريف كلا مركبى الانقسام وكل منها تحت ظروف مختلفة من الاختبارات ويبدو أن التفاعل يمثل بهذه المعادلة :

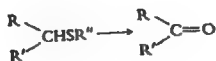


الملاثيون ليس ثيواثير ولكن بدلاً من ذلك ترتبط ذرة الكبريت مع ذرة كربون واحدة وذرة فوسفور واحدة.

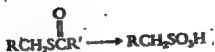
فى تمثيل المركبات الأخرى فإن انقسام الرابطه ك - كس يودى إلى تكوين مشتق هيدروكسى كما فى حالة مبيد الحشائش أميثرين فى المزرعة الميكروبية (Cook and Hutter , 1982)



أو يتكون مشتق كربونيل أحياناً كما فى حالة المبيد الفطرى دينمرت فى التربة (Ohkawa et al., 1975) :



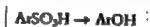
هذا بينما مبيد الحشائش أوربينكارب ينهار وينتج حامض السلفونيك (Ikeda et al.1986) :



العديد من المواد ذات النشاط السطحي Surfactants هي أملاح سلفونيك أو سلفونات . هذه المركبات تستخدم على نطاق واسع كمنظفات . في المزرعة تقوم الكائنات الدقيقة بتمثيل السلفونات البسيطة مثل بنزين سلفونات و ٤ - تولوين سلفونات إلى مركبات هيدروكسي . ينفرد الكبريت على صورة سلفات أو سلفيت (Cin and Fovrr , 1966) :



في انهيار الكيل بنزين سلفونات الذي فيه يرتبط السلفونات بحلقة البنزين فإن الانقسام ينتج مركب هيدروكسي كذلك وسلفيت أو سلفات :



إسترات السلفات : (ROSO₂H) : الانقسام

انقسام هذه الإسترات يعطى الكحولات المناظرة . السلفات قد تكون للناتج غير المعصوى (Van Ginkel , 1996) :



هناك مثالان هما التحول الميكروبي لمركب صوديوم دوديسيل سلفات (المادة ذات الجذب السطحي SDS) إلى دوديكانول وتحول مبيد الحشائش ٢ - (٤,٢ - دايكلوروفينوكسي) إيثيل سلفات إلى ٢ - (٤,٢ - دايكلوروفينوكسي) إيثانول في التربة أو المزرعة الميكروبية .

الثيولات (RSH) : المثلة Methylation

العديد من الثيولات معروف أنها تحدث لها مثلة كما في البنزين ثيولات الاحلالية في مياه الصرف وفي المزرعة الميكروبية (Drotar and Fall , 1985) :



الثيولات Thiols : الديمرة Dimerization

العديد من الثيولات البسيطة تتحول إلى ديمرات :



كمثال ٤ - ميركابيتونيزوات فسي المزرعة الميكروبية يتحول إلى مركب ٤,٤ - داينثيوبنيزوات مع تكوين دايمثيل ديسلفيد من الميثيونين في التربة وقد يحدث ذلك كنتاج لتكوين المواد المتوسطة لثيول الميثان (ch_3sh) . عدد من المبيدات التي تحتوي الكبريت تتحول إلى دايمر تحتوي على ديسلفيد (- - SS) ويفترض أن هذا يحدث بعد أن يتحول المبيد أولاً إلى الثيول كما في البنتيوكارب في المزرعة الميكروبية ومركب لزيوفوس مثيل ومركب ديثمرت والهينوزان في التربة .

الثيواثيرات (RSR') : الأكسدة (RSR')

هناك عدد من المركبات الطبيعية والمخلقة ذات أهمية بيئية خاصة وهي الثيواثيرات. لقد بذلت مجهودات كبيرة لدراسة تحولها بسبب أن بعض هذه المبيدات تستخدم على نطاق واسع . من الناحية الخصائصية فإن هذه المركبات تتأكسد إلى السلفوكسيدات والسلفونات المناظرة . قائمة من المبيدات الحشرية التي تحتوي على الثيواثيرو مبيدات الأعشاب والمبيدات الحشرية التي فيها الكبريت ((S تتأكسد إلى سلفوكسيد و / أو سلفون موجود في الجدول (٧-٢) .

جدول (٧-٢) : الوسائط ونواتج أكسدة الثيواثيرات

Substrate	Products	System	Reference
Aldicarb	Sulfoxide,sulfone	So	Richey et al.(1977)
Benthiocarb	Sulfoxide	So	Ishikawa et al.(1976)
Carboxin	Sulfoxide,sulfone	So,sw,mc	Chin et al.(1970),Wallnofer et al. (1972)
Disulfoton	Sulfoxide,sulfone	So	Clapp et al.(1976)
Ethiofencarb	Sulfoxide,sulfone	So,sw	Drager (1977)
Fensulfoton	Sulfone	So	Chisholm (1974)
Fenthion	Sulfoxide	Mc	Wallnofer et al.(1976)
Phorate	Sulfoxide,sulfone	So,mc	Lichrenstein et al.(1974),Le Patourel and Wright (1976)
Terbutryn	Sulfoxide	Sd	Muir and Yarechewski (1982)

So - تربة sw - مياه صرف mc - مزرعة مختلطة sd - راسب القاع



يحدث نفس التحول حيث تقوم الكائنات الدقيقة في المزرعة الميكروبية بأكسدة مركب داينبزوفاين وهو ثيواثير غير ابدى كمبيد إلى السلفوكسيد المناظر . هناك دليل على حدوث اختزال للسلفوكسيدات مثل سلفوكسيد الفورات الذي يختزل في التربة وسلفوكسيدات مركب فينسلفوثيون والدايمثيل سلفيد الذي يختزل في المزرعة الميكروبية .



الدايسلفيدات (Disulfides) : RSSR : الانقسام

الدايسلفيدات ثيرام معروف أنه ينقسم . ناتج الانقسام لهذا المبيد الفطري في التربة والمزرعة الميكروبية هو الناتج الاختزالي للمونومير .

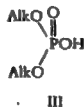
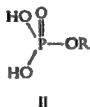
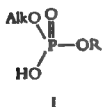


إسترات الفوسفات Phosphate esters : الانقسام

عدد من المبيدات الحشرية عبارة عن إسترات الفوسفات . هذا هو التركيب العام .



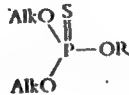
حيث AL قد تكون مجموعة ميثيل أو إيثيل . تركيب الشق R يتفاوت بشكل كبير .
المنتجات التقليدية لانتهيارها تشمل مشتق مونو الكيل (I) والمركب عديم الإلكة II والداي
الكيل فوسفات III و/ أو واحد أو العديد من نواتج التمثيل التي تتكون من مجموعة



هذه المنتجات تنتج مع انهيار الكلورفينيفوس ومبيد الجارثونا في التربة والدايكلوروفوس في المزرعة البكتيرية .

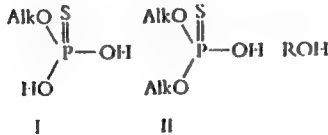
الفوسفوروثيوات : Phosphorothioates : الانقسام

مجموعة من الفوسفوروثيوات تمثل مبيدات حشرية قوية وفعالة .



في هذا المقام الالكيل الشائع يكون مجموعة ميثيل أو اثيل وتركيب R تتفاوت بشكل عريض . نواتج الانهيار قد تكون واحد أو أكثر من الآتي :

مشتق أحادي الالكيل (I ، داي الكيل فوسفوروثيوات) (II ومركب هيدروكسي مشتق من مجموعة R المذكورة على صورة ROH) :



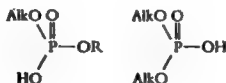
الأمثلة موجودة في الجدول (٧-٢١) .

جدول (٧-٧١) : منتجات انهيار الفوسفوروثيولات

Substrate	Products	System	Reference
Chlorpyrifos	ROH	So	Racke et al. (1994)
Cyanox	Monodealkyl derivative, ROH	So	Chiba et al. (1976)
Dasanit	Dialkylphosphorothioate	Mc	Rosenberg and Alexander (1979)
Diazinon	ROH	So, mc	Sethunathan and Pathak (1972), Sethunathan and Yoshida (1973a)
Diazinon	Dialkylphosphorothioate	So	Konrad et al. (1967)
Fenitrothion	Monodealkyl derivative ROH	So	Takimoto et al. (1976)
Fenitrothion	Dialkylphosphorothioate, ROH	Mc	Miyano et al. (1966), Baarschers and Heitland (1986)
Fenthion	ROH	Mc	Wallnofer et al. (1978)
Methyl parathion	ROH	So	Misra et al. (1992)
Parathion	Monodealkyl derivative, ROH	So	Adhya et al. (1981), Sethunathan and Yoshida (1973b)
Parathion	Dialkylphosphorothioate, ROH	Mc	Munnecke and Hsieh (1976)

So = نربة mc = مزرعة مختلطة

بالإضافة إلى ذلك وكما سيوضح فيما يلي فإن ذرة الكبريت قد يحدث لها إحلال بذرة الأكسجين ومن ثم فإن المنتجات قد تكون على النحو التالي :

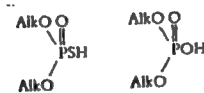


فوسفوروثيولات Phosphorothiolates : الانهيار : degradation

بعض المبيدات الحشرية تمثل الفوسفوروثيولات ولها التركيب التالي :



الدراسات على أحد المركبات المسمى كيتازين أ (حيث الالكيل عبارة عن مجموعة ايزوبروبيل) تظهر أن المنتجات في التربة والمزرعة الميكروبية تشمل الآتى :

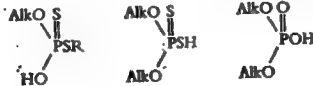


فوسفورو دايتيوات Phosphorodithioates : الانقسام

بعض المبيدات الحشرية تتبع الفوسفورو دايتيوات :



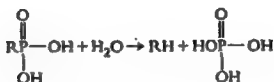
النواتج التى تكونت من الملائثيون والدايمثوات والترايثيون في التربة والمزرعة الميكروبية أو كلاهما تشمل هذه التراكيب :



Cleavage : الفوسفونات : Phosphonates : الانقسام

تستخدم الفوسفات لأغراض عديدة . بعض منها مبيدات حشرية ومن أكثر مبيدات الحشائش شيوعاً الفوسفونات . بالإضافة إلى ذلك فإن بعضاً منها عبارة عن غازات أعصاب تستخدم في الحروب الكيميائية وهي من الفوسفات . تختلف هذه المجموعة عن الفوسفات العضوية حيث أن الفوسفور في الفوسفونات يرتبط مباشرة بذرة الكربون . بسبب الرابطة ك - فو فإن مصيرها في البيئة يختلف بشكل واضح عن مصير الفوسفات العضوية .

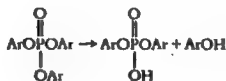
انقسام الرابطة ك - فو للفوسفونات يبدو أنها تتضمن تمثيل بالتحال المائي في حالة مبيد الحشائش جالفوسات ومبيد الحشرات تريكلوروفون وكذلك الميثيل والاثيل فوسفونات ومركب الفينيل فوسفونات .



من المثير للاهتمام إذا كانت R عبارة عن فينيل أو ميثيل أو مجموعة اثيل فإن الناتج يكون بنزين أو ميثان أو إيثان .

Triaryl phosphates : الانقسام : تراي أريل فوسفات

تراي أريل فوسفات تستخدم في إعاقة النيران أو كمواد إضافية للشحوم والموائل الهيدروليكية . المركبات التي درست مصيرها فيها مجموعتي لا إحلالية للفينيلات وقد تكون أيزوبروبيل أو مجموعة نترا - بيوتيل فينيل . إذا كانت كل من مجاميع الأريل الثلاثة تمثل R فإن التفاعل يكون كما يلي :

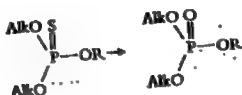


فى الرواسب (Heitkamp et al., 1984 , 1986) .

تحويل $P=O$ إلى $P=S$

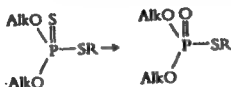
$P=S$ أو $P=O$ كى للمبيدات الحشرية فى الفوسفورو ثيولات قد تتحول إلى $P=O$

:



هذا التفاعل يحدث مبيد الباراثيون كوسيط فى المزارع الميكروبية ومع الباراثيون والكلوربيريفوس والديازينون فى التربة .

على نفس المنوال فإن الرابطة $P=S$ للفوسفورو ثيولات تتحول إلى مشتق $P=O$ كما هو الحال مع مبيد الدياتموات الذى يضاف للتربة .



هذه التحولات مؤثرة لأنها تمثل نوع من التنشيط حيث تؤدى إلى إنتاج مركبات أكثر سمية عن البادئات.

تفاعلات الإضافة Addition reactions

معظم التفاعلات التى ذكرت قبلا كانت تفاعلات انهيار حيث تصبح الجزيئات أقل تعقيدا . بعض التحولات الميكروبية تؤدى إلى تكوين منتج أكثر تعقيدا من الوسيط مثل ديمرة $N-N$ و $S-S$ و $N-N$ - نيتروزية التى وصفت قبلا . الاقترابات والديمرية المحنودة التى نوقشت فى البداية تؤدى إلى تكوين مركبات أكثر تعقيدا عن المادة البادئة.

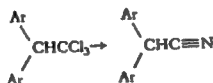
إدخال مجموعة مشيل تمثل كذلك تفاعل إضافة . مجاميع المشيل قد تضاف إلى الأوكسجين أو النتروجين أو المثلة التأكسدية أو المثلة النتروجينية والمثلة الكبريتية . ولو



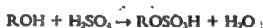
إن الميكانيكية غير معروفة والتحول قد يكون نادراً فإن مجاميع المثل قد تضاف إلى الحلقات العطرية كما في التحول الميكروبي لمركب ٤,٤ - دايكلوروبنزينون إلى ٤ - كلوروبنزينون التي تحمل مجموعة مثيل على الحلقة . قد تحدث مثلاً لعناصر أخرى لأعطاء: CH_3TlCH_3 , CH_3SbCH_3 , $CH_3H_4CH_3$, CH_3Hg^+ ومثلاً عناصر الزرنيخ As والقصدير Pb والاسترنسيوم Sn وعناصر أخرى . لقد تم وصف نترنة المركبات العطرية كذلك . لذلك فإن الحلقة العطرية للمبيد داي ثيوفينكارب يتحول إلى ٤,٣ - داي إيزوكسي -٦- نيتروكاربانيليت في التربة (Sakata et al. 1992) والمبيد كلوروديميفورم يتحول إلى مركب نيترو في التربة (Iwan et al., 1976) .



النتريلات ($N \equiv RC$) تتكون في بعض التفاعلات كما في تحول الددت إلى بيس (٤- كلوروفينيل) نتريل في مياه الصرف (Albone et al., 1976) :



ليس كما هو معروف تحول المركبات العضوية إلى السلفات مع مركب هيدروكسي كبادي :



لقد اقترح هذا النوع من العملية في تحول البيرين بواسطة الفطر إلى ١ - بيرينيل سلفات (Lange et al. 1994) و ١ - هيدروكسي - ٨ - بيرينيل سلفات (Wunder al. ١٩٩٤) وهيدروكسي بيرين تسيل للتكوين وحينئذ تتحول إلى استر سلفات . الكائنات الدقيقة في المزرعة الميكروبية تكون قادرة كذلك على تحويل بيغينيل إلى استر سلفات ويميل لتكوين وسيط هيدروكسي بيغينيل .

العديد من المبيدات تتحول إلى سلفونات (H-OSO₂) كما في الكلوروفيل (-)
CHCl₃ للكلور في المياه السطحية والأرضية والبروبيلكلور والأسيتوكلور في التربة
(Feng, 1991).



في حالات قليلة تضاف مجموعة مثيل ثيو (-S-CH₃) إلى المركب العطري كما
في تحول بنتاكلوروبنزين (PCNB) إلى بنتاكلوروثيو أنيول في المزرعة الميكروبية
وفي التربة (Nakanishi, 1972).



بعض الإضافات المختلفة قد تكون عمليات متعددة الخطوات ولكن المواد الوسيطة
ليست معروفة أو لا تتراكم في المزرعة أو في البيئات الطبيعية والملوثة .

REFERENCES

- Adhya, T.K., Sudhakar-Barik, and Sethunathan, N., Pestic. Biochem. Physiol. 16, 14-20 (1981).
- Adrian, N.R., and Suflita, J.M., Appl. Environ. Microbial. 56, 292-294 (1990).
- Ayanaba, A., and Alexander, M.J., Environ. Qual. 3, 83-89 (1974).
- Baggi, G., Barbieri, P., Galli, E., and Tollari, S., Appl. Environ. Microbial. 53, 2129-2132 (1987).
- Bartha, R., and Pramer, d., Science 156, 1617-1618 (1967).
- Bisaillon, J.G., Lepine, F., Beaudet, r., and Sylvestre, M., Can. J. Microbiol. 39, 642-648 (1993).
- Boopathy, R., Manning, J., Montemagno, C., and Rimkus, K., Can. J. Microbiol. 40, 787-790 (1994).
- Burback, B.L., and Perry, J.J., Appl. Environ. Microbial. 59, 1025-1029 (1993).

- Castro, C.e., Wade, R.s., and Belser, N.O., J. Agric. Food chem.. 31, 1184-1187 (1985).
- Child, J., and Willetts, A., Biochim. Biophys. Acta 538, 316-327 (1976).
- Chisholm, D., Can. J. Plant Sci. 54, 667-671 (1974).
- Corke, C.T., Bunce, N.J., Beaumont, A.L., and Merrick, R.L., J. Agric. Food chem.. 27, 644-649 (1979).
- Cserjesi, A.J., and Johnson, E.L., Can. J. Microbiol. 18, 45-49 (1972).
- Daughton, C.G., Cook, A.M., and Alexander, M., FEMS Microbil.. Lett. 5, 91-93 (1979).
- deKlerk, H., and van der Linden, A.C., Antonie van Leeuwenhock 40, 7-15 (1974).
- Durhum, D.R., and Perry, J.J., J. Gen. microbial. 105, 39-44 (1978).
- Ecker, S., Widmann, T., Lenke, H., Dickel, O., Fischer, P., Bruhn, C., and Knackmuss, H.J., Arch. Microbial. 158, 149-154 (1992).
- Egli, C., Scholtz, R., Cook, A.M., and Leisinger, T., FEMS Microbiol. Lett. 43, 257-261 (1987).
- Engelhardt, G., Wallnofer, P., Fuchsbichler, G., and Baumcister, W., Chemosphere 6, 85-92 (1977).
- Fathepure, B.Z., and Tiedje, J.M., Environ. Sci. tedinol. 28, 746-752 (1994).
- Feng, P.C.C., Pestic. Biochem. Physiol. 40, 136-142 (1991).
- Focht, D.D., and Alexander, NM., Science 170, 91-92 (1970).
- Freitag, D., Scheunert, I., Klein, W., and Korte, F., J. agric. Food Chem. 32, 203-207 (1984).
- Funtikova, N.S., Mikrobiologiya 48, 57-61 (1979).
- Gardiner, J.A., Rhodes, R.C., Adams, J.B., Jr., and Soboczinski, E.J., J. agric. Food Chem. 17, 980-986 (1969).
- Gibson, D.T., Roberts, R.L., Wells, M.C., and Kobal. V.M., Biochem. Biophys. Res. Common. 50, 211-219 (1973).
- Gorontzy, T., Kuver, J., and Blotevogel, K.H., J. gen. microbial. 139, 1331-1336 (1993).

- Gupta, M., Sharma, D., Suidan, M.T., and Sayles, G.D., *Water Res.* 30, 1377-1385 (1996).
- Haidour, A., and Ramos, J.L., *Environ. Sci. Technol.* 30, 2365-2370 (1996).
- Hallas, L.E., and Alexander, M., *Appl. Environ. Microbial.* 45, 1234-1241 (1983).
- Heitkamp, M.A., Huckins, J.N., Petty, J.D., and Johnson, J.L., *Environ. Sci. Technol.* 18, 434-439 (1984).
- Hyman, M.R., Page, C.L., and Arp, D.J., *Appl. Environ. Microbial.*, 60, 3033-3035 (1994).
- Idaka, E., Ogawa, T., Horitsu, H., and Yatome, C., *Eur. J. appl. Microbial. Biotechnol.* 15, 141-143 (1982).
- Ishida, M., in "Environmental Toxicology of Pesticides" (F.M. Matsumura, G.M. Boush, and T. Misato, eds.), pp. 281-306. Academic Press, New York, 1972.
- Ishikawa, K., Nakamura, Y., and Kuwatsuka, S., *J. Pestic. Sci.* 1, 49-57 (1976).
- Jain, R.K., Dreisbach, J.H., and Spain, J.C., *Appl. Environ. Microbiol.* 60, 3030-3032 (1994).
- Johnson, W.G., and Lavy, T.L., *J. Environ. Qual.* 24, 487-493 (1995).
- Kaufman, D.D., Plimmer, J.R., Iwan, J., and Klingebiel, U.I., *J. Agric. Food. Chem.* 20, 916-919 (1972).
- Kiehlmann, E., Pinto, L., and Moore, M., *Can. J. microbilo.* 42, 604-608 (1996).
- Komatsu, T., Omori, T., and Kodama, T., *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 57, 864-865 (1993).
- Konrad, J.G., Armstrong, D.E., and Chesters, G., *Agron. J.* 59, 591-594 (1967).
- Laanio, T.L., Kearney, P.C., and Kaufman, D.d., *Pestic. Biochem. Physicol.* 3, 271-277 (1973).
- Lambert, M., Kremer, S., Sterner, O., and anke, H., *Appl. Environ. Microbiol.* 60, 3597-3601 (1994).

- Lee, J.K., and Kim, K.C., Hanguk Nonghwa Hokhoe Chi 21, 197-203 (1978), Chem. Abstr. 90, 99948 (1979).
- Lenfant, M., Hunt, P.F., Therier, L.M., Pinte, F., and Lederer, E., Biochim. Biophys. Acta 201, 82-90 (1970).
- Lu, P.Y., Metcalf, R.L., Plummer, N., and Mandel, D., Arch. Environ. Contam. Toxicol. 6, 129-142 (1977).
- Maghaddam, A.P., Abbas, R., Fisher, J.W., Stavrono, S., and Lipscomb, J.C. Biochem. Biophys. Res. commun. 228, 639-645 (1996).
- Matsumura, F., and Boush, G.M., Science 153, 1278-1280 (1966).
- McCormick, N.G., Cornell, J.H., and Kaplan, A.M., Appl. Environ. Microbial. 35, 945-948 (1978).
- Modrzakowski, M.C., and Finnerty, W.R., Arch. Microbial. 126, 285-290 (1980).
- Murado Garcia, M.A., Rev. agroquim. Technol. Aliment. 13, 559-566 (1973), chem. abstr. 81, 34208 (1974).
- Nakanishi, T., Ann. Phytopathol. Soc. 38, 249-251 (1972).
- Neu, H.J., and Ballschmiter, K., Chemosphere 6, 419-423 (1977).
- Noguera, K.R., and Friedman, D.L., Appl. Environ. Microbial. 62, 2257-2263 (1996).
- Oyamada, M., and Kuwatsuka, S., J. pestic. Sci. 4, 157-163 (1979).
- Pa, L.T., Chung, K.Y., Thomas, J.E., Obreza, T.A., and Dickson, D.W., J. nematol. 27, 249-257 (1995).
- Penington, J.C., and Patrick, W.H., Jr., J. Environ. Qual. 19, 559-567 (1990).
- Pereira, W.E., Short, D.L., Manigold, D.b., and Roscio, P.K., Bull. Environ. Contam. Toxicol. 21, 554-562 (1979).
- Quilt, P., Grossbard, E., and Wright, S.J.L., J. appl. Bacterial. 46, 431-442 (1979).
- Ramos, J.L., Haidour, A., Duque, E., Pinar, G., Calvo, v., and Oliva, J.M., Nature Biotechnol. 14, 320-322 (1996).
- Richard, R.W., and Camper, N.d., Pestic. Biochem. Physiol. 9, 183-189 (1978).
- Rieck, C./E., Diss.Abstr. Int. B30, 3945 (1970).

- Russel, S., Zesz. Nauk Szk. Gl. Gospod. Wiejsk-Akad. Roln. Warszawie, Roxp. Nauk 101 (1979), Chem. Abstr. 92, 1524 (1980).
- Sayama, M., Inoue, M., Mori, M.A., Maruyama, Y., and Kozuka, H., Xenobiotica 22, 633-640 (1992).
- Schmidt, S., Wittich, R.M., Erdmann, D., Wilkes. H., Francke, W., and Fortnagel, P., Appl. Environ. Microbiol. 58, 2744-2750 (1992).
- Seyfried, B., Glod, G., Schocher, R., Tschetch, A., and Zeyer, J., Appl. Environ. Microbial. 60, 4047-4052 (1994).
- Smith, A.E., and Cullimore, D.R., Can. J. microbial. 20, 773-776 (1974).
- Sullivan, J.P., and Chase, H.A., Appl. Microbial. Biotechnol. 45, 427-433 (1996).
- Takimoto, Y., Hirota, M., Insui, H., and Miyamoto, J., J. pestic. Sci. 1, 131-143 (1976).
- Tiedje, J.M., and Hagedorn, M.L., J. Agric. Food Chem. 23, 77-82 (1975).
- Tweedy, B.G., Loeppky, C., and ross, J.A., J. agric. Food Chem. 18, 851-853 (1970).
- Uchiyama, H., Nakajima, T., Yagi, O., and Nakahara. T., Appl. Environ. Microbial. 58, 3067-3071 (1992).
- Voorman, R., and Penner, D., Arch. Environ. Contam. Toxicol. 15, 595-602 (1976).
- Walker, W.W., and Stojanovic, B.J., J. Environ.qual. 3, 4-10 (1974).
- Wallnofer, P.R., Weed Res. 9, 333-339 (1969).
- Wright, S.J.L., and Forey, A., Soil Biol. Biochem. 4, 207-213 (1972).
- Yamada, H., Asano, y., Hino, T., and Tani, Y., J. ?Ferment. Technol. 57, 8-14 (1979).
- Yu, C.C., and Sanborn, J.R., Bull. Environ. Contam. Toxicol. 13, 543-550 (1975).
- Zinder, S.H., and Brock, T.D., J. Gen. microbial. 105, 335-342 (1978).

الباب الثامن

تكنولوجيا المعالجة الحيوية : فى داخل وخارج الموقع وفى الوسط الصلب وفى المفاعلات الحيوية

أولاً : تكنولوجيا المعالجة الحيوية فى داخل الموقع وفى الوسط الصلب

فى السنوات الحديثة شهد العالم تطور مذهب وضخم فى الاستخدام العلمى والمسيطر عليه للكائنات الدقيقة فى هدم وتحطيم الملوثات الكيميائية . هذه التكنولوجيات المتباينة تعتمد على أنشطة الانهيار الحيوى للكائنات الدقيقة وتركز على تحفيز العمليات الجارية الخاصة بالانهيار الحيوى البطيء فى الطبيعة أو التكنولوجيات التى تجعل المركب الكيميائى فى تلامس مع الكائنات الدقيقة فى بعض أنواع المفاعلات التى تسمح بالتحول السريع . فى العديد من الحالات كان التركيز ينصب على المواقع الموجودة للتلوث وهذه التكنولوجيات حظيت بالتسمية المعالجة الحيوية أو Bioremediation . هذا الاصطلاح مناسب ويتسم بالذكاء بسبب أن المصطلح Remedy أو المعالجة قد استخدم مع هذه المشكلة . الاقترابات التى تتناول صرف المصانع فى الغالب تعتبر من صلب المعالجة الحيوية ولو أنها قد تسمى باصطلاح أكثر ملائمة وهو المعالجة الوقائية الحيوية "Bioprophylaxis" .

المعالجة الحيوية للمواقع الملوثة مجال جديد لاقى كثير من التحفيز والمساعدة كما فى العديد من التكنولوجيات المتغيرة ومن ثم فإن استخدام العمليات الميكروبية لتحطيم الكيميائيات ليست فكرة جديدة ولا تكنولوجيا جديدة . هذه العمليات استخدمت خلال حقبة متتابعة بغرض التخلص من الكيمائيات فى مياه الصرف الجارية . الصناعات التى فيها نظم معالجة حيوية للصرف وكذلك لهدم وتكسير الكيمائيات فى المناطق السكنية يعلم أو بدون معرفة بواسطة نظم معالجة مخلفات الباديات . حقيقة أن العديد من المركبات لا تتحطم ليس بالضرورة أن تكون بسبب غياب الكائنات الدقيقة التى تقوم بالانهيار الحيوى ولكن بسبب أن النظم كانت ملائمة للأغراض المختلفة .

هدف الانهيار الحيوى هدم الملوثات العضوية للتركيزات قد لا يمكن الكشف عنها لصغرها أو إذا كان يمكن الكشف عنها إلى تركيزات أقل من الحدود الموضوعية على أنها آمنة أو مقبولة بواسطة الوكالات التشريعية . الانهيار أو المعالجة الحيوية تستخدم لهدم الكيمائيات فى الأراضى والمياه الأرضية ومياه الصرف والحماة ونظم المخلفات للصناعة والفلازات . قائمة المركبات التى تتعرض للهدم الحيوى بوحدة أو أخرى من

عمليات المعالجة الحيوية طويلة بشكل ملفت . ولو أنه بسبب أن هذه المركبات واسعة الانتشار كما تمثل أضرار صحية وبيئية وكذلك فهي حاصمة لفقد السمية بواسطة الميكروبات فقد توجه الاهتمام الأكبر للزيت ومنتجات الزيت والجازولين ومكوناته وكذلك الألدروكربونات العطرية عديدة الحلقات والمركبات الأليفاتية الكلورينية مثل ترايكلوروايثيلين (TCE) والنتركلوروايثيلين (تسمى كذلك بيركلوروايثيلين أو PCE) والأيدركربونات العطرية الكلورينية . ولو أن المعادن لا تنهار حيويًا إلا أنها تلاقي الاهتمام في المعالجة الحيوية لأنها قد تتغير أو تصبح أقل ضرراً بفعل الكائنات الدقيقة . سوف نتناول معالجة أو هدم المعادن في موضع لاحق من هذا الكتاب .

يجب أن نتحقق بعض المعايير حتى يمكن اعتبار المعالجة الحيوية من الوسائل العملية للمعالجة :

- أ - يجب وجود الكائنات الدقيقة التي توفر نشاط التمثيل الهدمي Catabolic activity .
- ب - هذه الكائنات يجب أن تكون عندها المقدرة على تحويل المركب عند معدلات معقولة وجعل التركيز عند مستويات تتوافق مع المستويات القياسية من قبل الوكالات التشريعية .
- ج - يجب ألا تنتج نواتج سامة عند التركيزات التي يراد تحقيقها خلال عمليات المعالجة الهدمية .
- د - يجب ألا يحتوي الموقع على تركيزات أو مغاليط من الكيميكالات التي تستطيع تثبيط أنواع الكائنات التي تقوم بالهدم أو يجب أن تتوفر الوسائل التي تحقق تخفيف أو حجب دور المثبطات .
- هـ - يجب أن تكون المركبات المستهدفة متاحة للكائنات الدقيقة .
- و - يجب أن تكون الظروف في الموقع أو المفاعل الحيوي محفزة لنمو ونشاط الميكروبات مثل توفير إمداد كافي ومناسب من المغذيات غير العضوية ، أكسجين كافي وبعض مستقبيلات الإلكترون ، محتوى مناسب من الرطوبة ، درجة حرارة مناسبة ومصدر كافي من الكربون والطاقة للنمو إذا كان الملوث تحت التمثيل المرافق أو التصافى .
- ز - يجب أن تكون تكلفة هذه التكنولوجيا أقل أو تحت أسوأ الظروف ليست أكثر تكلفة عن التكنولوجيات الأخرى التي تستطيع هدم المركب الكيميائي أي من هذه المعايير ليس مبتذلاً Trival ولا أي منها تافه أو مبتذل Platinidinous . الفصل

فى أى من هذه المعايير يودى إلى رفض اقترب المعالجة الحيوية أو عدم إمكانية تحقيق أهداف التنظيف الموضوع .

السبب المحدد والرئيسى لجعل المعالجة الحيوية هى التكنولوجيا المختارة للتخلص من الملوثات العضوية هو التكلفة . ولو أن أى طريقة لإزالة أو هدم الملوثات مكلفة فإن الطرق الحيوية يبدو أنها الأقل تكلفة . وضع تصور دقيق للتكلفة من الأمور الصعبة لأنها تتفاوت من سنة لأخرى وتعتمد خصائص التربة وتركيب وصفات الملوثات وتذبذب تكلفة العمالة والمعدات وطبيعة الموقع وغيرها من العوامل . هذا ولو أن مقارنة قيم التكاليف ذات شأن وقيمة . كمثال نشير إلى بعض التكاليف التقليدية لمعالجة طن متري (١٠ كجم أو ١٠ طن أمريكى) : العمليات الزراعية الأرضية (٢٦ - ٨٨ دولار أمريكى) ، عمل الكمبوست من الملوثات (٤٤ - ١١٠ دولار) ، عمل بالات تربة (٩٩ - ١١٠ دولار) ، معالجة العجينة (٨٨ - ١٦٥ دولار) (Anderson , 1995) . إذا افترضنا أن واحد متر مكعب من التربة يزن ١٧٦٠ كجم فإن تقدير الباحث (Cho et al. 1997) يعطى قيمة ٤٠ دولار لمعاملة واحد طن متري من التربة الملونة بزيوت الوقود JP- 4 fuel بواسطة طريقة تتضمن حقن الهواء والاستخلاص بالشفط والمعالجة الحيوية . لقد تم تقدير مقارن اتضح منه أن الإنفاق فى العمليات غير الحيوية يصل إلى ٢٢٠ - ٣٣٠ دولار للتخلص من المخلفات بعيدا عن الموقع فى مقابل ٣٣٠ - ٢٢٠ دولار للحرق بعيدا عن الموقع .

لقد حدث كثير من الإمتنان عن الأنشطة الحديثة على الأقل فى أمريكا بسبب نتائج الحصر الذى أجرته وكالة حماية البيئة الأمريكية (EPA , 1995) لقد شمل الحصر المواقع التى تم وصفها للوكالة والعديد من عمليات التنظيف يحتمل عدم الإشارة إليها . من المواقع التى تمت الإشارة إليها ٣٦٨ تربة ، ٢٤ مياه أرضية ، ٣٣ رواسب القاع ، ١٥ تحتوى حمأة ، ١٥ مياه سطحية . أنواع الملوثات (وعدد المواقع التى تحتوى عليها) كانت زيت البترول (٣١٣) والمذيبات (٦٠) مخلفات صناعية حفظ الأخشاب (٥١) ، مبيدات الآفات (١٥) والذخائر (٤) . التكنولوجيا (وعدد المواقع التى تستخدمها) كانت تهوية حيوية Bioventing (١٠٨) ، معالجة الماء الأرضى فى نفس موقعه (١٠٣) ، المعالجة الحيوية للتربة فى نفس الموقع (١٠٣) ورواسب القاع (١١) وترنيد الهواء (٤٠) والمعالجة الحيوية الداخلية (١١) والمعالجة خارج الموقع باستخدام المفاعلات الحيوية (بما فيها تهوية البحيرات الضخمة ، المراقد المجهزة وباللات التربة والكمبوست) (١١٦) وكذلك المعالجة خارج الموقع باستخدام المفاعلات الحيوية (٧٣) . لقد شمل الحصر الأنشطة المتكاملة فى العملية أو التى تستكمل أو ستقام أو تحت التخطيط بالإضافة إلى العديد من عمليات التنظيف غير المعلنة أو غير المؤتقة كان

المعالجة الحيوية في العديد من المواقع تم التخطيط لها وتصميم التنفيذ وبدأت أو استكملت منذ إجراء الحصر .

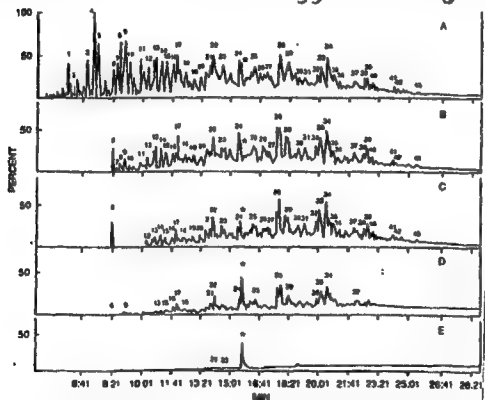
في الوقت الراهن توجد العديد من التكنولوجيات والطرق المختلفة التي تستخدم حالياً وقد تم اقتراح اقتراحات جديدة ومباشرة أو التي وصلت لمراحل متقدمة من التطور . بعض من هذه التكنولوجيات تصلح للمعاملات في نفس الموقع حيث لا تزال أو تنقل التربة من الحقل والمواد من الشواطئ الملوثة بالزيت حيث لا تزال من الموقع أو لا يتم ضخ الماء الأرضي للعلاج فوق الأرض . للمعالجة الحيوية في نفس الموقع تتميز بقلّة التكلفة ولكن العيب يتمثل في عدم أو القليل من التعرض للسيطرة أو العلاج المكثف . التكنولوجيا الأخرى للمعالجة الحيوية تتطلب إزالة المادة الملوثة بطريقة ما من موقعها الأصلي . هذه التكنولوجيات تمثل معاملات خارج موقع التلوث . هذه الإزالات تزيد من التكاليف إما بشكل مباشر أو بدرجة كبيرة ولكن العملية تكون أكثر تحكماً .

معاملة الأرض وتجهيز المراقد وعمل بالآلات التربة

الكائنات الدقيقة في التربة تملك نظم عريضة من الأنشطة الهامة أو التمثيل الهنسي Catabolic ومن ثم يكون الطريق البسيط لتحطيم الملوثات هي إضافتها للتربة والاعتماد على الكائنات الداخلية المتوطنة فيها أو الأصلية Indigenous أو الطبيعية الطبيعية . هذه الطريقة يطلق عليها غالباً زراعة الأرض معاملة الأرض Land Farming ولقد استخدم هذا الاقتراب في المعالجة الحيوية للحماة من الأنواع المختلفة والمخلفات من مصانع الغاز كما يستعمل كثيراً وبشكل متكرر بواسطة الصناعة لهذه المخلفات الزيتية ولسنوات عديدة وكذلك لمعالجة الأراضي المحتوية على الكريوزوت ومخلفات مصانع تجهيز الغذاء ومصانع إنتاج الورق وصباغة الجلود . يستخدم هذا الاقتراب كذلك مع المواد الزيتية والايديركربونات التي لاسكتت على الأرض . من الأمثلة التقليدية كمية ٣١٢٧٠٠٠ من التربة في موقع يخرن فيه ويوزع منه البترول . التربة تحتوي بداية على ٢٠٠٠ - ٧٥٠٠٠ ملجم ايدروكربونات بترولية / كجم ولكن التركيز انخفض بعد سنتان من المعاملة لدرجة أن ٦٠% من الأرض أصبحت مناسبة للسكنى وقد افترض أنه بعد موسم إضافي واحد قد يجعل جميع الأراضي مقبولة لسكنى الأسمين (Balduin) وآخرون ، (١٩٩٧) .

الكمية الكافية من الكربون التي تضاف مع هذه المخلفات ذات مقدرة على تعضيد الكتلة الحيوية الكبيرة ولكن التربة فيها القليل جداً من النتروجين والفوسفور وقد تحتوي كذلك على مغذيات غير عضوية لتعضيد هذه الكتل الحيوية الكبيرة ولذلك يضاف النتروجين والفوسفور إلى التربة في الغالب في صورة أسمدة تجارية . بالإضافة إلى ذلك يسزداد الأكسجين المطلوب للكائنات الدقيقة مع الكربون العضوي المضاف حيث أن معدل انتشار الأكسجين من الهواء الموجود فوق التربة يكون بطيئاً جداً لموازنة البكتيريا الهوائية

المسئولة أساساً أو قصراً لوحدها عن عملية الهدم . الحاجة للأكسجين الإضافي يمكن تحقيقها بخلط الأرض بطريقة ما وفي بعض الأحيان بالحرث الوسيط أو بالخط المتجانس من العوامل الأخرى المحددة لتحقيق التحول الميكروبي السريع هو الرطوبة لأن التربة السطحية تتعرض للجفاف وذلك تعمل ترتيبات لتزويدها بالماء لصيانة المستويات المثلى من الرطوبة المطلوبة للكائنات الدقيقة الهوائية . في بعض الأحيان تكون درجة حموضة التربة محل الاهتمام وفي الغالب تتراوح درجة الحموضة المناسبة والمطلوبة بين 6 وحتى 8 خاصة مع هدم والتهيار الأيدروكربونات . مازالت التحولات تجري تحت ظروف حموضة أكثر . بسبب أن نترتة الأسمدة المحتوية على النتروجين تزيد من حموضة التربة فإنه يجب استكشاف درجة حموضة التربة لتتلقى حدوث ظروف معاكسة للكائنات الدقيقة المسؤولة عن العملية . كفاءة وفاعلية هذا النوع من المعالجة في التربة التي تحتوي زيت الديزل موضحة في الشكل (٨ - ١) . المعالجة بهذه الوسائل محدودة بأوقات معينة من السنة عندما تكون درجة الحرارة في المدى الذي يسمح بنمو ميكروبي معقول وسريع وكذلك نشاط كافي حيث أنه قد لا يحدث أو يحدث قليل من التهيار الحيوي خلال الفترات الباردة من السنة في المنطقة معكلة الحرارة .



شكل (٨-١) : كروماتوجرامات الكروماتوجرافيس الغازي للمكون العطري لزيت الديزل في التربة الملوثة . بعد أخذ العينة مباشرة (A) Zero time ، ٢ أسبوع (B) والمعالجة الحيوية (C) ، ٢ أسبوع بدون (D) ومع المعالجة الحيوية (E) . الأعداد المذكورة فوق تسم الكروماتوجرامات تمثل PAH's مختلفة والنجوم تمثل المركب المضاف كمادة قياسية لأغراض التحلل (Wang et al., 1990)

بالنسبة للإيدروكربونات البترولية والمواد الزيتية وغيرها من مواد نقص النتروجين والفوسفور والتي يشترك الانهيار أو المعالجة الحيوية لأجلها حيث أن كمية النتروجين والفوسفور التي تضاف تحسب من كمية الكربون في المادة محل الانهيار . كمثال فإنه مع الفترض أن ٣٠% من الكربون يتمص في الكتلة الحيوية للخلايا التي تقوم بالمعالجة الحيوية ومن ثم فإن الكتلة الحيوية الناتجة تحتوي على ك : ن : فو ١ : ٥ : ٥٠ كما أن كمية النتروجين والفوسفور التي يجب إضافتها تكون مكافئة إلى ٣ و ٠,٦% من الكربون أي ١٠٠ وحدة من كربون - الوسيط ، ٣٠ وحدة من كربون للكتلة الحيوية تتكون و ٣ وحدات من النتروجين و ٠,٦ وحدات من الفوسفور تضاف إلى هذه الكتلة الحيوية . هذه الحسابات تعتبر عالية عن المطلوب من النتروجين والفوسفور بسبب :

أ - الكتلة الحيوية نفسها تنهار ومن ثم تجعل النتروجين والفوسفور متاحين مرة أخرى لتحفيز إضافي للمعالجة الحيوية .

ب - التربة وراسب القاع أو الهواء سوف تحتوي على بعض من النتروجين والفوسفور في صورة ميسرة ومتاحة لاستخدام الميكروبات .

الاستخدام الزائد لأسمدة النتروجين والفوسفور يؤدي إلى زيادة التكاليف وهذا غير مرغوب كما قد تؤدي كذلك إلى تلوث النترات للمياه الأرضية والسطحية . لذلك فقد أجريت دراسات عملية لتحديد للكمية المناسبة من السماد الواجب إضافتها . هذا التقييم قد يتضمن تقدير كمية النتروجين المتاح (خاصة الأمونيوم والنترات) والفوسفور المتاح (ليس الكل) في التربة والرواسب أو الماء . ليس من غير الشائع أن تجد أنه في بعض الأحيان يستقدم الانهيار الحيوي بسرعة حتى في غوابة الأسمدة كما في طين الشواطئ والميزوكوزم الملوثة بالزيت أو أن واحد من العناصر السامة الاثنان ذات تأثير منشط في التربة ، (Chang et al. 1996) .

إضافة المواد المغذية للتربة بغرض تحفيز الانهيار الحيوي والتي يطلق عليها في بعض الأحيان " تنشيط حيوي Biostimulation " ليست دائما مفيدة . في بعض الظروف في الاختبارات المعملية اتضح أن إضافة النتروجين تثبط معدنة الأيدروكربونات العطرية أو الأليفاتية . تكرارية حدوث وتفسير المعدل المنخفض من المعدنة غير معروف . هذا ولو أن في الإمكان أن كثير من كربون الوسيط يفرس في الكتلة الحيوية في وجود مستويات عالية من النتروجين ومن ثم يكون إنتاج ثاني أكسيد الكربون أقل ، إذا كان هذا التفسير صحيح فإن معدل فقد الوسيط قد لا ينخفض ولكن امتصاص الكربون من الوسيط قد يتغير لإنتاج خلايا أكثر وثاني أكسيد كربون أقل .

كفاءة معالجة التربة لمعالجة تسكاب زيت البترول ومنجته تاكلت في التجارب جيدة التحكم في المعمل والحقل . لذلك فإن الأيدروكربونات في الجازولين ووقود الطائرات والزيت الساخن وجدت أنها تنهار بشكل مكثف في الأراضي في المعمل التي

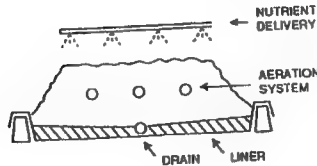
عوملت بالسمد والجير وتحلّى العزيق (Song et al. 1990) والزيت الخام وزيت
الفرامل ووقود الطائرات والزيت الساخن وزيت الديزل تختلّى عند معدل محفز في
الحقول التي عوملت بالسمد والجير والعزيق بالمقارنة بالأرض التي لم تعامل يمثل هذه
المعاملات (Raymond et al. 1976) . على نفس المنوال أدى فحص قطع تجريبية في
الحقل بمساحة ١٢٠ ٢م عوملت بالسمد أن ٨٠% من كمية للزيت انخفضت خلال ١٥
شهر في التربة الملوثة (AL.Awadhi et al., 1996) وأظهرت دراسة على قطع
تجريبية ١٣٥ ٢م حدوث هدم مكثف للالكور الموجود في التربة لو تم رشه على سطح
الأرض . لقد أظهرت العديد من التجارب غير المنشورة ونتائجها لأنها ليست سبئة حيث
تضمنت قطع المقارنة. المقارنات لا تتضمن في المعالجات الحيوية الفعالية لأن الإصدار لا
يستهدف تحقيق ثقة الباحثين لاستجابة للمعاملات ولكن للهدف إزالة المواد غير المرغوبة .
هذا ولو أن الفاعلية لم تغطى بقة الباحثين في التحليل الذي جرى في الحقل المغمر
بحوالى ١,٩ مليون لتر من الكيروسين . بعد عملية للتنظيف الابتدائية الطارئة وصلت
كمية الزيت في التربة ٠,٨٧% في القمة ٣٠ سم من الأرض وحوالى ٠,٧ في عمق ٣٠
- ٤٥ سم . هذا بينما في الأرض التي استقبلت ٢٠٠ كجم نتروجين و ٢٠ كجم فوسفور
وجير فلان محتوى للزيت قد انخفض إلى أقل من ٠,١% في الطبقة العليا ٣٠ سم من
الأرض ووجد ٠,٣% فقط في العمق الأوطى (Dibble and Bortha , 1979) . من
جهة أخرى فلان بعض المواد الغنية بالايديروكربونات لم يسهل هدمها بواسطة معاملة
التربة كما في الرواسب الملوثة بمركب PCP والكريوزوث (Mueller et al., 1991a)

الميزة الكبرى لمعاملة الأرض تتمثل في قلة التكاليف الخاصة بالمعدات والأبنية
والمنشآت والتشغيل . هذا ولو أن معاملة التربة بطيئة وتتطلب مساحات كبيرة ، بالإضافة
إلى ذلك فلان الملوثات العضوية (والمعادن السامة إن وجدت) قد تتسرب من الموقع في
الماء الأرضى والانبعثات المتطايرة قد تحدث أضرار في منطقة الموقع كما في تسرب أو
تطاير المكونات السامة أو المنتجات إذا وجدت حيث يجب أن يسيطر عليها أو تمنع أو
تقوم سلطات التشريع بإيقاف العملية والخطوات .

الدراسات المعملية من رؤية غرس اقتراب معاملة الأرض ركزت على المشاكل في
الأراضى التي تجابه تحديات خاصة في سبيل المعالجة الحيوية . هذه تتضمن حرارة
منخفضة وملوحة . الحرارة المنخفضة تميز أو تعتبر من خصائص المواقع في القطب
الشمالي وفي المناطق الجبلية . أظهرت الدراسات أن المعالجة الحيوية لزيت الديزل
ووقود الطائرات تتحقق في الأراضى على درجات حرارة ١٠°م ولو أن العملية تكون
بطيئة . النتروجين والفوسفور يكونا مطلوبان في الغالب ولكن ليس بالضرورة بسبب
نقص الاستجابة الناشئة من تيسر كميات كافية من النتروجين والفوسفور لمؤازرة الانهيار

البطشىء لمكونات الزيت . وجود تركيزات عالية من الملح فى التربة لاحظ أنها تخفض بشكل ملحوظ المعالجة الحيوية للزيت .

فى تكنولوجيا متشابهة يمكن تحقيق تحكم هندسى فى العملية . الإضافات تتضمن نظم للتزويد بمياه الرى والمغذيات بوضع بطانة أو طبقة مبطنة عند قاع التربة ووسائل لجمع الراشح . هذا يطلق عليه " مفاعل مرقد مجهز Prepared bed reactors " (الشكل ٨-٢) . المادة المبطنة قد تكون من الطين أو مادة مخلقة . هذه المفاعلات تستخدم عند العديد من المواقع المدعمة التى يستخدم فيها المعالجة الحيوية و BTEX) بنزين - تولون - اثيل بنزين - زيلين) أو كلاهما (Ryam et al., 1991) . الطبقة المبطنة والنظام لجمع الراشح يجب أن يتضمن فى الاقتراب بسبب أن المعاملة التقليدية للأرض قد تؤدي إلى حدوث تلوث فى الماء الأرضى مع المركبات الأصلية أو نواتج التحول الميكروبي والتي تحمل لأسفل مع الماء الراشح . مستوى التقدم فى التكنولوجيا وما يستتبعها من تكلفة متفاوت بشكل كبير . فى بعض الحالات توضع أنابيب تمثيلية أعلى الطبقة المبطنة لتحسين الصرف وكذلك الجمع النهائى للتسرب . ماء الغسيل المتسرب يزال مع المعاملات المتتابة والتي قد تكون مجاورة للمفاعل الحيوى . الماء والمواد المغذية قد تنتشر خلال نظام الرى - الرش - والعملية الفعلية قد تقتصر فى الصوبة البلاستيكية إذا كانت تتبع منتجات خطرة متطايرة .



شكل (٨-٢) : رسم توضيحي لمفاعل المرقد المجهز للتربة عالية التلوث (مأخوذة من Fogel et al., 1989) . هذه بالضرورة الطريقة التى تستخدم لمعاملة ١١٥٠٠ م^٣ من التربة الملوثة بزيوت الوقود وكذلك ٢٣٠٠٠ م^٣ من التربة الملوثة بالجازولين وزيت الوقود . المعاملات شملت

إضافي السماد والجير والرى وخطط الأرض للتزويد بالأكسجين لمجاميع الميكروبات الهوائية القادرة على هدم المادة غير المرغوبة . في بعض الأحيان توضع التربة في سالات والتي تمتد أفقياً لمسافة معينة . في تمثيل آخر لهذه التكنولوجيا فإن التربة التي تحتوي على القطران عوملت في مرقد 150×60 من والتي وضعت في طبقة طين مبطنة غير منفذة وقد أدت عملية المعالجة لمخلفات PAH's وبنزو (الفا) بيرين إلى التغير من متوسط التركيزات الابتدائية ١٠٠٠ و ١٠٠ ملجم / كجم إلى أقل من ١٠٠ وأقل من ١٠ ملجم / كجم على التوالي (Hyzy and Schepart , 1995) . أظهر التقييم على نطاق صغير أن مستوى TNT في التربة المعاملة انخفض من حوالي ٤٠٠٠ ملجم / كجم إلى أقل من ١٠٠ وأحياناً أقل من ١ ملجم / كجم خلال ١٢ شهر عندما تم تعزيق العينات الملونة بمحلول مخفف يحتوي على المولاس ثم تم تعريضه لظروف هوائية . العديد من التجارب على المستوى الصغير أظهرت أن هذه التكنولوجيات مفيدة في معالجة الأراضي الملوثة بالزيت (Loehr and Webster , 1997) .

معاملة التربة تعتبر كذلك من وسائل التخلص من الماء الملوث . هذا واضح في نظام حيث الماء الملوث من المصانع التي صممت في الأصل لمعاملة الخشب بالكربوزوت يدخل في التربة لتحطيم PAH's . كانت التربة توضع على طبقة مبطنة من البولي إثيلين وكانت وحدة المعاملة تزود بوسائل لجمع الراشح . في السنة الأولى من العملية في الحقل انخفض ٦٠% من الأيدروكربونات المستخلصة ، أكثر من ٩٥% من مركبات PAH's ذات الحلقتان أو الثلاثة حلقات ، وأكثر من ٧٠% من PAH's ذات الأربعة والخمسة حلقات ، وقد حدث هذا التحطيم خلال التسعين يوماً الأولى عندما كانت الحرارة ساخنة (Lynch & Ganes , 1969) .

النسبة المئوية العالية للمعالجة الحيوية والتي استكملت حديثاً كانت عن طريق معاملة الأرض ببولاد من هذه الوسائل (Devine , 1992) . هذه النجالات أصافت للعبود الزمنية المحددة التي كان يستخدم فيها المعاملة التقليدية للأرض لتحطيم عوادم ريت البترول .

لقد حدث اهتمام كبير تمثل في محاولة زيادة حجم الهندسة التطبيقية من مجرد دراسات معملية أو تقييم على نطاق صغير إلى نقل هذه التكنولوجيات على مستوى الحقل . لقد كان عدم التجانس المكاني هو القاعدة أكثر منها الاستثناءات الميدانية وهذه عدم التجانس كانت تتمثل في مواضع التلوث . وجود NAPL's ، التفاوت في تيسر الأكسجين والمواد المغذية ، والنفاذية وكذلك خلط كميات كبيرة من التربة مع المصلحات أو الحقن بالميكروبات كانت من الصعوبات التي لم تتضمنها العمليات وكانت في الغالب يتم تجنبها عند التقييم على المستوى الصغير لجدوى معاملة الأرض زراعياً أو استخدام مفاعلات المرافد . لقد أجريت بعض الاختبارات المعملية على ٥ أو ١٠ جرام تربة في

النبوية اختبار أو دورق ولكن ظهرت مشاكل زيادة المستوى مع ٥ لو ١٠ كجم من العينات . العديد من الأفكار الجديدة التي ظهرت وكانت محل اهتمام وجذب كانت مبنية على هذه التجارب العملية وقد حدث الفشل بسبب أن المشاكل أو المطبات التي كانت مرتبطة بزيادة المستوى لم تؤخذ في الاعتبار .

فى بعض الأحيان تضاف الكائنات الدقيقة للأراضي التي عوملت قبلًا بالعمليات الزراعية أو فى مفاعلات المراقد المجهزة وهو ما يطلق عليها الزيادة أو التعزيز الذاتى الحيوى Bioaugmentation لقد تأكد فائدة هذه العملية فى المفاعلات المهندسة الكاملة تحت الظروف المتحكم فيها ولكن المعاملة الزراعية للأرض أو حتى المراقد المجهزة تعرضت لتباينات فى الظروف الحقلية وكانت تواجه بمشاكل زيادة أو توسيع المستوى والتي لم تؤخذ فى الاعتبار فى الاختبارات العملية ذات المستوى الصغير مع حقن التربة بالكائنات الدقيقة . بالإضافة إلى ذلك فإن العديد من التقارير عن المعالجة الناجمة المرتبطة بالتعزيز الحيوى الذاتى فى المعاملة الزراعية للأرض أو مفاعلات المراقد المجهزة كان ينقصها المكون التجريبي أى مقارنة جميع المعاملات (مثل التهوية والرى والخلط والتسميد) بدون أو مع الحقن الميكروبي ولذلك عندما كانت المعالجة تتجح لم يكن فى استطاعة القائمون على التقييم العلمى والميدانى للعملية . الجزم بما إذا كانت إضافة الكائنات الدقيقة أو عدم إضافتها نافعة أم لا . بعض الدراسات الحقلية التى تضمنت معاملات متوازنة للحقن وعدم الحقن فشلت فى توضيح التنشيط الذى حدث من الحقن الميكروبي كما فى القطع التجريبية من أرض الشواطىء الملوثة بالزيت الخام (Venare et al., 1996) . على نفس المنوال فإن إضافة الحزلات التى تهدم الزيت للأرض التى حدث منها محاكاة لانسكاب الزيت لم تحفز انهيار الأيدروكربونات (Redwan et al., 1997) . أظهرت بعض النتائج أن معالجة PCP تم تحفيزها فى القطع التجريبية الحقلية التى حقنت بالفطر *Phanerochaete sordida* ولكن نفس الفطر ولو أنه كان قادرًا على تحطيم الدددت فى المزرعة الفطرية إلا أنه لم يكن قادرًا على هدم المبيد الحشرى عندما أخبر فى وعاء يحتوى على تربة ملوثة طبيعيًا بالدددت . فى الوقت الحالى توجد نقّة قليلة فى أن الحقن الميكروبي يساعد مع معاملة التربة بالعمليات الزراعية أو فى المراقد .

من أكثر الاقتراحات تطورًا ما هو مرتبط ببالات التربة والتي يطلق عليها أحيانًا البالات الحيوية Biopiles . التربة التى تحتوى على الملوثات تحفر لأعلى وتوضع على طبقة غير منفذة حيث تقوم بمسك الراشح الملوث . نظام الأنابيب Piping System يوضع فى البالّة ويتم إدخال الهواء أو الأكسجين أو يدفع التفريغ لتحفيز الانهيار الهوائى للملوث . لقد استخدم المحلول المحتوى على المواد المغذية على سطح التربة لتنشيط النشاط الميكروبي ولقد يتم جمع الراشح ويعاد تدويره خلال البالّة . إذا كان المركب المطلوب معالجة متطايرة أو إذا كانت المنتجات المتطايرة التى قد تتكون سامة فإن

الغازات المنبعثة تجمع بطريقة ما كما هو الحال مع استخدام الكربون المنشط . لقد استخدمت بساتين التربة للمعالجة الحيوية للأراضي الملوثة بالأيديروكربونات ومركبات PCP's ووجد بالأت الأرض بحجم ٤ م^٣ من الوسائل الفعالة في تحطيم PDX و HMX في الأرض الملوثة بالذخائر الحربية .

أظهرت بعض البحوث على المستوى الصغير أن التركيزات القليلة من بعض المواد ذات الجذب السطحي وفي العادة تكون مركبات أنيونية أو غير أنيونية تنشط الانهيار الحيوي للأيدروكربونات أو السدنت المنص في التربة . أوضحت الدراسات الحلقية الحديثة مع جواتيدينيوم كوكبات أن هذه المادة ذات النشاط السطحي الأنونية تنشط الانهيار الحيوي لمركبات الأيدروكربونات في التربة . مع هذا فإن إدخال المواد ذات النشاط السطحي في عملية الانهيار الحيوي يجب أن تجري بعناية لأن بعضها منها سامة إذا استخدمت بتركيزات عالية والبعض الآخر قد يزيد من الحاجة للأكسجين بسبب قابليتها الخاصة للانهيار الحيوي والبعض يفضل في التنشيط عند تركيزات اقتصادية .

أي القتراب يشابه ذلك الذي يستخدم في المعاملات الزراعية للأرض يمكن أن يستخدم في المعالجة الحيوية للأراضي المبلولة الملوثة بالزيت . الدليل عن جدوى استخدام الإزالة بالميكروبات لهذا النوع من التلوث أتت من تنظيف الانسكاب تجريبيا للزيت الخام الخفيف الذي أضيف إلى راسب الأرض المبلولة . الانهيار الحيوي البطيء الناتج من الكائنات الحية الأصلية يمكن تنشيطه بواسطة إضافة المواد المغذية ويمكن تحفيزها إضافيا بواسطة إضافة الفترات كيميائيل الكروني إضافي (Mills et al., 1997) .

جميع طرق تقييم كفاءة المعالجة الحيوية تعتمد على خفض تركيز الملوث . هذا ولو أن تخفيف أو حجب السمية أو الامتصاص بواسطة أنواع الميكروبات المختبرة أخذ في الاعتبار كذلك . كمثال سمية الزيت الثقيل والمتوسط والخفيف على دودة الأرض *Eisenia foetide* في التربة تنخفض باضطراب وتختفي كلما تقدمت عملية المعالجة الحيوية . لقد تحصل على نتائج مشابهة مع تتابع الانهيار الحيوي للتربة الملوثة مع PAH . السمية على القمح والشوفان النامية في التربة أو على إنبات البذور نقل كذلك أو تختفي نتيجة للمعاملة . هذا ولو أن منتجات التمثيل التي تتكون خلال المعالجة الحيوية قد تكون سامة في بعض الأحيان ولو أن هذه السمية تختفي بشكل شائع مع تقدم الانهيار (Wang and Bartha , 1994) .

المعالجة النباتية Phytoremediation

من تكنولوجيا المعالجة التي شنت الإنباء بشكل ملفت تلك التي تضمنت استخدام النباتات الرافقة بشكل مباشر أو غير مباشر وأدت إلى إزالة أو انهيار الملوثات العضوية . هذه التكنولوجيا التي لفت الاهتمام مع الملوثات في الأرض وبدرجة أقل مع الكيميكاليات

فى رواسب الأرض غير المزروعة أو السبور تعرف بالمعالجة النباتية " Phytoremediation . المعالجة النباتية تتضمن العمليات التى قد تشمل امتصاص الملوث بواسطة النبات أو انهيار الحويى بواسطة الكائنات الدقيقة التى تستمر الجذور أو الأرض التى تلى المجموع الجذرى فوراً . فى هذا المقام تقتصر على المعالجة النباتية الناتجة من الكائنات الدقيقة على سطوح الجذور أو فى الأرض المجاورة .

الجزء من التربة المرتبط أساسياً مع جذور النباتات النامية يعرف بالريزوسفير " Rhizosphere . الريزوسفير يتضمن سفوح الجذور والتى تستمر بكثافة بواسطة الكائنات الدقيقة خاصة البكتريا وفى بعض الأحيان يطلق على هذه المنطقة بالريزوبلان Rizaplane ولكن المصطلح ريوسفير يعتبر فى العادة متضمناً سطح الجذر والتربة المجاورة . الريزوسفير لا يمتد بعيداً عن سطح الجذر وبسبب العوامل الطبيعية والكيميائية التى تجعل هذه المنطقة متميزة فإنها تكون محدودة مكانياً . هذه المركبات تعمل كمصدر للكربون الميسر بسهولة والطاقة التى تصون المجتمع الكبير من البكتريا . على العكس فإن مصادر الكربون فى الأرض بخلاف الريزوسفير ذات أوزان جزئية عالية أو تكون خطيرة . المواد الميسرة والتى تستخدم ببطء وتعضد مجتمعات البكتريا والفطريات غير النشطة تمثلياً . بالإضافة لجعلها فى مجتمع كبير ونشط فى التمثيل فإن البكتريا تستقبل بصفة مستمرة المواد الإخراجية لتعضيد نموها ونشاطها فإن كائنات الريزوسفير التى تسكن للمنطقة مع تركيزات متباعدة من الأكسجين والمواد المغذية غير العضوية تكون كذلك ذات مواصفات طبيعية مختلفة عن الميكروفلورا التربة . من العوامل ذات الأهمية الخاصة عند اعتبار النوع النباتى المناسب للمعالجة النباتية تلك التى تتمثل فى حقيقة أن حجم ونشاط ونوع الكائنات التى تكون مجتمع الريزوسفير وكذلك الحجم الممثل بواسطة الريزوسفير يختلف كثيراً مع النوع النباتى .

أظهرت العديد من الدراسات التى أجريت تحت ظروف متحكم فيها الدور المفيد للنباتات . فى إحدى الدراسات كمثل تم إضافة مخلوط معروف من الألكانات و PAH's إلى الأصص التى تحتوى على ٤٠٠ جم تربة وبعد ذلك تم زراعتها بحشيشة الراى (Lolium perenne) . معدل ودرجة فقد الأيدروكربونات الكلية تم تحفيزها بواسطة حشيشة الراى (جدول ٨-١) ولو أنه لم تتأكد فائدة ملحوظة على انهيار PAH . هذا ولو أن الإضافة المتعمدة لمخلوط بنزو (الفا) أنتراسين ، كريسين ، بنزو (الفا) بيرين والداى بنز (a , h) أنتراسين للتربة ومخلوط البذور لثمانية أعضاء نجبية عميقة الجذور أدت إلى اختفاء PAH's من التربة المزروعة مقارنة بالأرض غير المزروعة (Aprill and Sims, 1990) . على نفس المتوال تم تحفيز معدل انهيار البيرين المضاد للتربة فى الصوبة الزجاجية بواسطة وجود حشيشة السودان ، البرسيم الحجازى وغيرها من الأنواع العديدة من النباتات وقد اختفت ٠,٢ كلوروبنزويك أسيد عندما اختبرت فى غرف

السمو . فى دراسة مشابهة التى استخففت مركبات البيرين والانثراسين وزرعت النباتات فى أصص مملوءة بالتربة وقد وجد أن تركيزات مركبى PAH's تخففت من القيمة الابتدائية ١٠٠ إلى أقل من ١٤ ملجم / كجم خلال أربعة أسابيع فى وجود أو غياب النباتات ولكن الانهيار المتتابع تم تحفيزه بواسطة النباتات. لم تظهر اختلافات فى تأثيرات النباتات بعد ٢٤ أسبوع .

جدول (٨-١) : تأثير نجيل الراى على انهيار الأيدروكربونات فى التربة

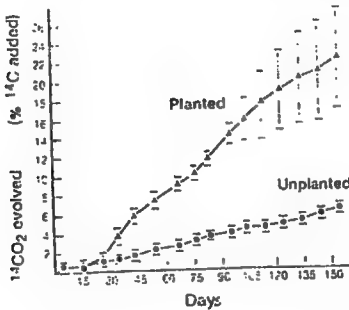
Weeks	Total hydrocarbons (mg / kg)	
	Unplanted	Planted
0	4330	4330
5	3690	2140
12	2150	605
17	1270	223

* From Gunther et al. (1996) .

معدنة المركبات المعلمة إشعاعيا بالكربون ¹⁴C استخدمت للوقوف على التأثيرات النافعة . لقد أجريت الاختبارات المبكرة على المبيدات . كمثل وجد الباحثان Hsu and Bartha (1979) أن ١٢,٩ ، ١٧,٩ % من [ك¹⁴] ديازينون و [ك¹⁴] باراثيون حدثت لها معدنة خلال شهر فى التربة التى تعضد نمو الشجيرات والفول بينما حدث ٥ ، ٧,٨ % على التوالي معدنة فى التربة الخالية من الخضرة . لقد حدث تحفيز لمعدنة الماراثيون خلال نمو الأرز تحت ظروف الغمر وغير الغمر . حديثا أكد الباحثون تحفيز معدنة المركبات المعلمة إشعاعيا بالكربون ك¹⁴ . لذلك فإنه خلال فترة ٢٠ أسبوع تم معدنة PCP أكثر فى وجود حشيشة القمح *Agropyron desortorum* عما هو الحال مع غياب النباتات (الشكل ٨-٣) . مع المواد النشطة سطحيا المعملية إشعاعيا بالكربون ¹⁴ كانت معدلات المعدنة أسرع بمقدار ١,١ وحتى ١,٩ مرة فى منطقة ريزوسفير الذرة وفول الصويا النامية فى المعمل عما هو الحال مع التربة الخالية من الريزوسفير .

لقد تحصل على دليل آخر من الدراسة التى أدت إضافة سائلة بسيدوموناس فلورييسيس التى تقوم بتمثيل ٥,٢ - دايكلوروبنزوات إلى اختفاء هذا المركب (الذى تمت إضافته بدلية ليعطى ١٠ ملجم / كجم) فى ثلاثة أيام فى وجود الفول أو الفاصوليا (*Phaseolus vulgaris*) حيث بقيت كميات محسومة فى الأرض المحقونة لا تعضد النباتات (Crowley et al., 1996) . المعالجة النباتية تكون ذات جدوى فى الماء فوق رواسب القاع كما اقترح فى الدراسة المعملية التى لوحظ فيها أن معدنة اثنين من المواد

ذات النشاط السطحي المعطمة إشعاعيا (الكيل بنزين سلفونات المستقيمة والكحول أثيروكسيلات المستقيم كانت أكثر سرعة في ريزوسفير عشب الكاتاليس " نينا لا نيفوليا " النامية في الراسب عما هو الحال في الرواسب الخالية من الجذور) . لقد أجريت عدد من التحاليل التي استهدفت مقارنة معدلات المعدنة لمركبات ٤,٢ - د ، ٥,٤,٢ - تي (Boyle and Shann , 1995) والأترالزين وغيره من مبيدات الحشائش (Anderson et al. 1994) في التربة المأخوذة من الريزوسفير والتربة بدون الريزوسفير . هذا ولو أن المردود العملي لهذه المعلومات يصعب تقييمها لأن النباتات لا تستمر لمدة طويلة ومن ثم فإن تأثير نمو النبات وإفرازات الجذور لا يمكن تقييمها .



شكل (٨-٣) : معدنة PCP - ^{14}C في وجود وغياب حشيشة القمح ذات العرف (Ferro et al., 1994).

النباتات قد تعضد بقاء البكتريا التي حققت في التربة لأغراض تحطيم المركبات غير المرغوبة . لقد تأكدت هذه الفائدة من البقاء والمعيشة الأفضل في ريزوسفير الذرة لمخلوط من ثلاثة أنواع بكتيرية التي تقوم بمعدنة الأترالزين والأعداد الكبيرة من السلالة التي تستخدم ٥,٢ - دايكلوروبنزوات في حقول الفاصوليا أي في منطقة الريزوسفير عما هو الحال مع التربة غير المزروعة (Crowley et al., 1996) .

تأثير النباتات النامية قد يكون ملحوظ في بعض الأحيان وفي أحيان أخرى يكون التثبيط صغيراً . في بعض الأحيان تكون الفائدة من وجود النباتات غير مؤكدة . لقد لوحظ أن نقص التثبيط بواسطة الذرة في معدنة الأترالزين بواسطة الكلثات الدقيقة

الأصلية الموجودة أو بواسطة مخلوط من ثلاثة أنواع من البكتريا التي تحوى هذا المبيد العضوى إلى ثنائى أكسيد الكربون (Alrey and Crowley , 1996) .

ولسو أن معظم البيانات عن المعالجة الحيوية تكت من الاختبارات المعملية وفى الصوب فقد أجريت اختبارات حقلية كذلك (Schnoor et al., 1995) . لقد اقترحت أهمية ومستقبل هذه التكنولوجيا من خلال دراسة حقلية استمرت ثلاث سنوات واتضح منها حدوث خفض أكثر سرعة فى تركيزات النفطالين وبدرجة أكبر فى الأرض المزروعة بعشيب الجاموس *Buchle dactyl ides* عما هو الحال فى الأرض البور . لقد كان التشييط مفيداً على الطبقة السطحية (Qiu et al., 1997) . القرارات النهائية عن استخدام المعالجة النباتية عليها أن تنتظر مخرجات البحوث الإضافية الحقلية .

أسباب التحفيز الملحوظة للانهيار الحيوى فى الريزوسفير مازالت غير معروفة حتى الآن . من الممكن أن يكون المعدل الأكبر أو الكبير نتيجة للكتلة الأكبر من البكتريا فى التربة بالقرب من الجذور على بعد أو تكون من تتابع النشاط التمثلى الأكبر للكانتات الدقيقة كل منها على حدة فى الريزوسفير . هذا بينما المركبات العضوية البسيطة التى تتركز بثبات بواسطة الجذور قد تعمل ككربون إضافى ومصادر للطاقة لتحفيز نشاط الأنواع ذات القدرة على النمو على المركبات ذات الاهتمام أو الكيمياتيات التى تمثل تصادفها مثل الديازينون (Hsu and Bartha , 1979) وتعمل على تزويد الكائنات الدقيقة بالمواد المغذية التى تتطلبها للنمو بينما تمثل الوسيط الذى يحدث له تمثيل تصادفى .

تختلف النباتات فى الدرجة التى تنشط بها . يبدو أن البعض له تأثير موجب ولكن الآخرين تقدم فائدة أو لا تقدمها على الإطلاق . بدون شك فإن البعض يخفض الانهيار الحيوى . لذلك فإن اختيار نوع النبات الصحيح ذات أهمية كبيرة ومحددة . لسوء الحظ فإن القليل من المعلومات متوفرة كى تمثل أساس أو قاعدة الاختبارات . من الواضح أن النبات يجب أن يكون قادراً على النمو فى وجود الملوثات والتى قد تكون ضارة بشكل خطير للعديد من أنواع الخضرة الأخرى ويجب أن تتحمل الظروف المحلية عند الموقع كما هو الحال بالمعادن الثقيلة و NAPL's والصرف الفقير والتركيزات العالية من الأملاح ودرجات الحموضة المتناهية . القدرة على النمو بسرعة وتصبح معمرة بدلاً من الحولى تقدم ميزات أخرى . من الأهمية الخاصة نظام التجذير *Rooting* لأنه من الأهمية مطلب أن يمثل نظام الجذر حجم كبير من التربة والتى يمكن تحقيقها مع الجذور العميقة وبواسطة الكثافة ونظام الجذر اللينى بدلاً من الجذور الوندية . إذا كانت الملوثات على عمق تحته تكون كثافة الجذور قليلة فإن المعالجة النباتية قد لا تكون هى التكنولوجيا المفيدة وتكون كثافة الجذور عالية تقليدياً بالقرب من سطح التربة وتقل بشكل ملحوظ مع العمق .

الميزة الكبرى للمعالجة النباتية تتمثل في تكلفتها القليلة بالمقارنة مع العديد من التكنولوجيات الحيوية الأخرى وقلة التكلفة الكبيرة عن الاقتربات غير الحيوية . يعتقد أن المعالجة النباتية تقدم طريقة مباشرة أو مباشرة للمواقع التي يكون فيها التلوث قريباً من السطح ومن الممكن أن يكون في الطبقة العليا ١ - ٢ متر أو تكون عميقة لحد ما (Cunningham et al., 1996) . أنواع المركبات التي عندها ميل أكثر للتحطيم بواسطة المعالجة النباتية مازالت غير واضحة ولكن الملوثات التي تنعص بشدة أو تلك التي تتفاد قد تصبح مقاومة . هذه التكنولوجيات قد لا تكون مفيدة إذا كانت السمية النباتية Phytotoxicity تمنع النباتات من التجذير الكثيف أو إذا كانت الملوثات غير ميسرة حيويًا بسهولة أو تفصل أو تتسرب بسرعة بعيداً عن منطقة التجذير أو إذا كان الموقع تحت الاعتبار يعاني من نقص الأكسجين . بعض من هذه المحدوديات قد يتغلب عليها إذا كانت تركيزات الملوثات العالية تزال أولاً أو يتقدم للمعالجة الحيوية الميكروبية النشطة إلى النقطة التي ينتشر عندها الأكسجين مما يسمح بإعادة النشاط الهوائي أو تخفض السمية النباتية قبل إدخال النباتات . الوقت اللازم للتنظيف قد يكون هو المحدد الأكبر لأن المعالجة النباتية سوف تكون بطيئة في العادة ولكن إذا كان الوقت لا يمثل تحدياً فإن التكاليف المنخفضة للعملية قد تجعل من المعالجة النباتية هي التكنولوجيا المختارة .

التهوية الحيوية والدفع الحيوي Bioventing and Biosparging

للتكنولوجيا التي لاقت الكثير من الاهتمام هي التهوية الحيوية . هذا الاقترب لمعالجة الوسط الصلب للملوثات تعتمد على طرق إدخال الهواء في التربة فوق جدول الماء (طبقة الفانوس أو الجزء غير المشبع من التربة) والذي يقوم بتزويد الأكسجين المطلوب كمستقبل الكترون نهائي للبكتيريا الهوائية . يتم التزويد بالهواء سواء عن طريق الاستخلاص بالتفريغ أو يدفع الهواء في التربة تحت ضغط موجب . الأبار التي فيها سحب أو حقن هواء مناسب تمثل الطرق الذي يستخدم بها التفريغ أو الضغط الموجب في التربة . الطريقة مثيرة للاهتمام بسبب أنها تعمل في نفس المواقع وبسبب المعدات القليلة المطلوب .

لقد وجدت التهوية الحيوية مجالاً للتطبيق خاصة مع معالجة الأيدركربونات . هذا ولو أن المركبات ذات الضغوط البخارية العالية قد تتطاير بسرعة جداً ومن ثم لا تنهار . الأراضي ذات النفاذية الوطية في العادة غير مناسبة لأن الهواء قد لا يتحرك خلال التربة بشكل سريع كافي للترديد بكافية من الأكسجين لموازنة التمثيل النشط بواسطة الميكروبات الهوائية . بالإضافة إلى ذلك فإنه يجب أخذ العناية عند القيام بحقن الهواء لمنع الهواء من نشر المركبات المتطايرة في أجزاء الأرض التي لم تتلوث فعلاً .

التهوية الحيوية عندما تكون مفيدة يمكن أن تجرى بتكلفة منخفضة بشكل محسوس خاصة إذا لم تكن هناك حاجة أو القليل منها لمعاملة الغازات الخارجة المنفردة من الموقع.

كمثال فإن تكلفة معالجة الكميات الكبيرة من الديزل المنسكب قدرت بمقدار ١٠ دولار / م^٣ من التربة الملوثة ولو أن المعاملة قد تكون أكثر تكلفة لحد ما لكل وحدة حجمية إذا كانت كمية التربة الملوثة صغيرة (Downey et al., 1995) .

فى تقسيم على مستوى واسع أظهر كفاءة التهوية الحيوية لمعالجة انسكاب الزيت الملوث لكمية ١٥٠٠ م^٣ من التربة لعمق ٢٠ متر . فى أكثر المواقع ثلوثا حدث خفض لتركيز زيت الديزل بمقدار ٥٥ - ٦٠% فى فترة سنتان . لقد حدث بعض الفقد فى الملوثات نتيجة للتطاير ولكن أكثر من ٩٠% كانت ترجع إلى الفعل الميكروبي . لقد أكدت التقديرات الأخرى فوائد هذا الاقتصراب لانهيار زيت الوقود وزيت الموتورات والايديروكربونات العطرية فى الحقل والمعمار .

الدفع الحيوى Biosparging يمثل اقتراب مشابه ولكن لإدخال الهواء فى المنطقة المشبعة كما فى جدول الماء . الغرض ليس التزويد بالأكسجين فقط ولكن نقل الملوثات المتطايرة كذلك فى المنطقة العليا غير المشبعة (منطقة القاذوز التى تحتوى فى العادة على مجموع الكائنات الدقيقة القادرة على هدم هذه المركبات) . بالإضافة إلى ذلك فإن بعض الانهيار الحيوى سوف يحدث فى الطبقة المائية فوق الراسب استجابة للأكسجين المضاف . كما فى التهوية الحيوية فإن معدل انسياب الهواء لا يجب أن يكون كبيرا جدا بحيث أن المركبات العضوية المتطايرة تمر خلال طبقة القاذوز بدون انهيار حيث أنها سوف تدخل الغلاف الجوى .

الدفع الحيوى باستخلاص البخار وجدت ناجحة فى خفض تركيز وقود الطائرات عند الموقع مع الماء الأرضى والتربة لعمق ١٢ متر وتركيزات زيت الوقود فى الماء الأرضى والتربة انخفضت حتى ٩٧ ، ٤٦% على التوالي . فى المواقع التى فيها BTEX فى الماء الأرضى فإن الدفع الحيوى تمثل طريق لتحفيز الهدم الميكروبي لهذه المركبات العطرية . تحويلات الطرق العادية للرش الحيوى بالهواء تتضمن استخدام الأوزون فى مكان الهواء والرش بالبخار لزيادة الحرارة فى طبقة القاذوز والجزء العلوى من الماء الأرضى وكلاهما حفز الانهيار الحيوى .

عمل الكمبوست Composting

فى عمل الكمبوست كطريقة معاملة فإن المادة الملوثة تخلط معا فى بالة مع المادة العضوية الصلبة والتى هى بنفسها يسهل انهيارها مثل القش الطازج وشرائح الخشب وقلق الأشجار أو القش الذى يستخدم كمرقد للحيوانات . فى الغالب يتم تدعيم أو تعضيد البالة بالنيتروجين والفوسفور وربما المغذيات غير العضوية الأخرى . توضع المادة فى كومة بسيطة وتشكل فى خطوط طويلة التى تعرف بالنوافذ أو تدم فى وعاء كبير مجهز ببعض وسائل التهوية . يجب أن تصان الرطوبة وتزود بالتهوية إما بواسطة الخلط

الميكانيكى أو بواسطة بعض وسائل التهوية . التهوية قد تزود بواسطة مروحة بسيطة أو بواسطة إدخال نظام توزيع هواء أكثر تعقيداً تحت البالبة المفتوحة . إذا كانت التهوية تؤدي إلى انفراد السموم المتطايرة فإنه يجب أن يتم اصطليدها حتى لا يحدث انبعاث لهذه المركبات للغلاف الجوى . استخدام الأوعية مع الكمبوست قد يكون مطلوباً عندما يحتوى الكمبوست على كيميائيات ضارة . الحرارة التى تنفرد خلال نمو الميكروبات على المادة العضوية للصلبة لا تخفى بشكل مناسب ومن ثم ترتفع الحرارة . درجات الحرارة العالية (٥٠ - ٦٠ °م) فى الغالب تكون أكثر ملائمة لانهيار الحيوى عما هو الحال مع درجات الحرارة المنخفضة التى تصان فى بعض الكمبوست . مع بعض المواد الضارة فإن الحرارة لا تصل إلى ٥٠ °م .

لقد استخدم اقتراب عمل الكمبوست كوسائل لمعالجة الأرض الملوثة بملوثات الكلوروفينولات . تركيزات مختلف الكلوروفينولات التى توجد فى المادة التى حدث فيها الكمبوستية والتى توضع فى خطوط النواذ فى الحقل منخفضة بشكل ملحوظ خلال شهر الصيف عندما تكون الحرارة فى الكمبوست عالية ولكن التحول يكون بطيئاً خلال الفترة الباردة من السنة . أظهر التطبيق الميدانى على مستوى الحقل العريض أن تركيزات TNT , RDX , HMX فى الرواسب الملوثة التى وضعت فى الكمبوست انخفضت لحد محسوس حيث أن هذه المفرقات الثلاثة تنهار حيوياً (Ziegenfuss et al, 1991) . لقد أدت التجربة العملية للصغيرة فى عمل كمبوست لمادة TNT على الاقتراح بأن المعالجة الابتدائية للألوانية قبل مرحلة التحلل الهوائى للكمبوست مطلوبة بسبب التحطم الكامل الأكثر للمفرق . أظهرت تجربة التقييم على مستوى المعمل كذلك انهيار مكثف لمركبات PAH's التى تحتوى على اثنين ، ثلاثة وأربعة حلقات وليس خمسة أو ستة حلقات PAH's .

الاستعادة الحيوية للماء الأرضى فى نفس الموقع Bioremediation

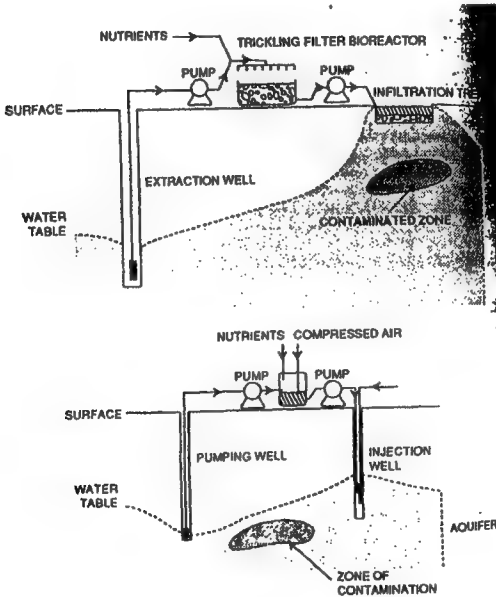
من الطرق الشائعة فى المعالجة الحيوية فى نفس الموقع تلك التى تتضمن إدخال المغذيات والأكسجين فى الطبقة المائية تحت سطح الأرض اعتماداً على دور الكائنات الدقيقة المتوطنة فى تحطيم الجزئيات غير المرغوبة . يطلق على هذه العملية فى بعض الأحيان " الاستعادة الحيوية " . معظم المواقع الملوثة التى عوملت كانت تحتوى على الأيدروكربونات البترولية كمكونات . التسرب من الخزانات تحت الأرض التى تحتوى الجازولين تؤدي إلى ظهور البنزين والتولوين والاثيل بنزين والزيلينات . حيث أن مركبات BTEX تكون فى البداية فى مرحلة الجازولين فقد توجه الاهتمام لهذه المركبات لأنها سامة كما تدخل الوسط المائى فى صورة انفراد مؤزر . هذا الانفراد والكميات الموجودة فى الوسط المائى ترجع إلى الذوبانية المعقولة فى الماء وللتوزيع الثابت لهذه

المركبات من الجازولين للأوساط المائية . المياه الأرضية الملوثة بوقود الديزل ووقود الطائرات تعامل كذلك بنفس الطريقة .

بداية فإين معظم الزيت الحر أو الايدروكربونات تزال بواسطة واحدة من الوسائل الطبيعية الحديثة . المعالجة الحيوية بدون هذه الإزالة تعتبر تافهة أو من الحماقة لأن المصدر الكبير سوف يستمر في إضافة مركبات كيميائية جديدة للماء الأرضي . لقد أجريت تجارب معملية كذلك لتحديد الكمية للملثة من المواد المغذية التي يجب إضافتها وهذه ذات أهمية خاصة لتجنب إضافة كميات أكثر أو أقل كثيراً من اللازم . الكمية القليلة جداً تؤدي إلى حدوث تحول بطيء والكمية الكبيرة جداً تسد الطبقة المائية فوق القاع بسبب الكتلة الحيوية الكبيرة التي تتكون ومن ثم تسبب توقف المعالجة . المواد المغذية الثلاثة المطلوبة بشيوع لتحقيق النشاط الأقل للميكروبات هي النتروجين والفوسفور والأكسجين . هذه هي العوامل التقليدية التي تحدد نشاط الكائنات الأصلية الموجودة . الأملاح النتروجينية والفوسفورية في العادة تكون مذابة في الماء الأرضي الذي يدور خلال الموقع الملوث . الطريقة الشائعة تتمثل في إضافة المواد المغذية في محلول خلال حقن الأبار في المنطقة المشبعة أو من خلال أنفاق الترشيح في المنطقة غير المشبعة أو سطح التربة (الشكل ٨-٤) . يتم استرجاع الماء من الأبار المنتجة وهذا الماء يعدل مرة أخرى بالمغذيات ثم يدور أو يعاد تدويره . تركيزات الملوثات والمغذيات في الغالب تقاس على أسس منتظمة بأخذ العينات من الأبار التي أنشأت بين نقاط الحقن والإزالة . في بعض الحالات لا يجري إعادة تدوير الماء وبدلاً من ذلك تصرف ويتخلص منها على السطح (Thomas and Ward , 1989) .

الانهيار الحيوي السريع للايدروكربونات تجرى تقليدياً بواسطة البكتريا الهوائية ويجب أن يمان نشاطها . هذه تجابه مشاكل كبرى بسبب وجود القليل من الأكسجين في الماء الأرضي حتى تحت أفضل الظروف حيث أن المصادر الطبيعية تزود الأكسجين بمعدلات بطيئة . نفس المشكلة من جراء فقر ذوبانية الأكسجين المضاف للماء خلال عملية المعالجة نفسها . كمثال فإنه لانهيار أو هدم ٤٠٠٠ لتر من الايدروكربونات المنسكبة تحتاج إلى ٥٠٠٠ كجم أكسجين . حتى إذا كان الماء المضخوخ مشبع بالأكسجين النقي (إعطاء ٤٠ مللجم أكسجين / لتر) وليس الهواء فإنه تكون هناك حاجة لكمية ١١٠ مليون لتر ماء لمعالجة ٤٠٠٠ لتر / ايدروكربونات منسكبة . نتيجة لهذا الوضع يضاف فوق أكسيد الأيدروجين H_2O_2 في بعض الأحيان للمحلول المغذي كمصدر للأكسجين (Mc Carty , 1988) . فوق أكسيد الأيدروجين ذات ذوبانية عالية في الماء ويتكسر ببطء في الطبقة المائية فوق الطبقة الصلبة لإعطاء أكسجين حر . هذا ولو أن العناية واجبة لأن H_2O_2 سامة لبعض الأنواع عند ١٠٠ - ٢٠٠ مللجم / لتر . يمكن تقليل مشكلة السمية أو تجنبها إذا أضيف تركيز واطئ من H_2O_2 في البداية وليكن ٥٠ مللجم /

لتر ثم تجرى الزيادة بالتدريج لإعطاء ١٠٠ ملجم / لتر (Thomas and Ward , ١٩٨٩) . طريقة تحفيز نشاط الميكروبات الهوائية قد تخلق صعوبات سواء كان التحفيز يستحق بواسطة الهواء أو الأكسجين أو فوق أكسيد الأيدروجين . الحديد أو المنجنيز غير العضوى قد يترسب بسبب زيادة جهد الأكسدة - الاختزال المرتبطة بطريقة النشاط الهوائى أو تصبح الكتلة الحيوية أكبر وكلاهما قد يخفض من نفاذية الطبقة الصلبة المائية . كبديل فإن انهيار H_2O_2 قد يؤدي لإنتاج الغاز داخل المنطقة الصلبة المائية الذى يمكن أن يقلل من نفاذية الطبقة الصلبة المائية أيضاً .



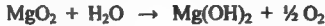
شكل (٨-٤) : معالجة الماء الأرضى فى نفس الموقع باستخدام خنادق الترشيح (أعلى) وبئر الحقن (فى القاع) . يلاحظ استخدام المفاعل الحيوى فوق الأرض .

نجاح الاستعادة الحيوية يعتمد على هيدرولوجية أو مائية الموقع . إذا كانت الهيدرولوجية معقدة فإن النجاح يمثل مشكلة وفي بعض الأحيان تكون المعالجة الحيوية ذات قيمة مشكوك فيها . الطرق الدقيقة لتوصيف العديد من المواقع ليست متاحة في الوقت الراهن ولذلك فإن النجاح الشامل للمواقع المعقدة يظل محل تساؤل . بالإضافة إلى ذلك فإن بيئة تحت السطح يجب أن تكون منفذة بما فيه الكفاية بما يسمح بانتقال النيتروجين والفسفور والأكسجين المضاد للكائنات الدقيقة التي توجد عند المواقع المتباعدة تحت السطح التي تحتوي على الملوثات . حركة الماء هذه يشار إليها بالتوصيل الهيدروليكي Hydraulic conductivity وهو محدد للمخرج المسووب . معدلات انسياب الماء الأرضي أكبر من ١٠-٤ سم / ثانية (أو أكبر من ٣٠ متر / سنة) تعتبر موصلة جيدة لتحقيق المعالجة الحيوية الناجحة ولكن قيم التوصيل الهيدروليكي هذه والضرورية للمعاملة ليست مطلقة .

هذه الطرق نجحت في تحطيم عدد من الملوثات في العديد من المواقع كمثال في معاملة استمرت ٣ سنوات الماء الأرضي الملوث بالزيت ومواد إنتاج الزيت حدث خفض في تركيزات BTEX والبنزين من ١٠ حتى ٤ ومن ١١٥ حتى ٠,٦ ميكروجرام / لتر على التوالي (Chang et al., 1997) . على نفس المنوال فإن الماء الأرضي عند منشأة إنتاج وتخزين الجازولين كانت بالضرورة خالية من أيدروكربونات البترول بعد ١٠ شهور من المعاملة بمحاليل تحتوي على ٢٠٠ و ٢٠٠ مللج الأمونيوم والفسفات (Fogel et al., 1989) . الموقع الملوث بالاثيلين جليكول أصبح خالياً من أية مستويات يمكن تقديرها في ٢٦ يوم كما حدث خفض ٩٤% أو أكبر من تركيز PCP في الطبقة العليا ١٠ في اختبار صغير لمعالجة الماء الأرضي عند موقع استخدم فيه PCP من قبل لمعالجة الخشب ومنتجات الأخشاب (Fu and O' Toole , 1990) . مجاميع الميكروبات ونشاطها قد تبقى عالية في المناطق المعاملة حتى بعد سنتين من المعالجة الحيوية في نفس الموقع .

لقد استخدمت طرق مشابهة لتحفيز انهيار الحيوى لمركب TCE في الحقل . في إحدى الحالات تم إضافة الميثانول كمصدر طاقة للكائنات الدقيقة التي تهجم TCE وكذلك المواد المغذية غير العضوية في النظام الذي يحتوي على خنادق حقن واستخلاص وكان معدل انهيار TCE حوالي ١٠% لكل شهر . في حالة أخرى تم إضافة الميثان والأكسجين بالتبادل عند تركيزات ٢٠ - ٣٢ مللج / لتر على التوالي وقد قامت الإضافتان بتنشيط البكتيريا المتوطنة المؤكسدة للميثان (متغذيات الميثان Methanotrophs) التي تقوم بالتمثيل المقارن لمركب TCT . لم تضاف مغذيات أخرى وقد حدث تحطيم ٢٠ - ٣٠% للمركب فترة الاختبار (Thomas and Ward , 1989) .

المعاملات في نفس المواقع تتضمن المغذيات ومصدر أو آخر من الأكسجين وهي تستخدم فسي العديد من العمليات الحقلية (Devine , 1992) . لقد تم النصيح بحد من الطرق الجديدة للتزويد بالأكسجين في الوقت الراهن . البعض يعتمد على الانهيار البطيء لبيروكسيد المغنسيوم (MgO_2) وبيروكسيد الكالسيوم (CaO_2) أو بيروكسيد ليتروجين السيوريا حيث يتم التزويد بالأكسجين بمعدل بطيء وموثر . كمثال فإن بيروكسيد المغنسيوم في بعض المرحلة الصلبة سوف يتكسر ببطء تبعاً لهذا التفاعل .



في الحالة التقليدية تنشأ الأبار في ممر أو مسار انسياب الماء الأرضي المحتوى على الملوثات . عندئذ تقدم قوالب أسمتية تحتوى على بيروكسيد المغنسيوم في هذه الأبار . لقد أدى هذا الاقتراب إلى خفض تركيز BTEX من ١٧ إلى ٣,٤ ملجم / لتر حيث يتحرك الماء الأرضي خلال المادة المنفذة . هذا ولو أن بعض صعوبات التشغيل مازالت موجودة تحتاج للحلول . النظم التي تستخدم بيروكسيد الكالسيوم وبيروكسيد المغنسيوم تم تقييمها للمعالجة الحيوية لايديروكربونات البترول .

بعض البكتيريا قادرة على استخدام النترات بالإضافة إلى الأكسجين كمستقبل للالكترونات ومن ثم تنمو وتهدم عدد من الوسائط في الماء ناقص الأكسجين الذي يزود بالنترات . النترات لاقت الاهتمام بسبب ذوبانيته العالية في الماء علاوة على رخص ثمنه ولكنه يجب الحذر لأن النترات إذا وجدت في مياه الشرب بمستويات أعلى من ١٠ ملجم / لتر (على صورة N) تعتبر ملوث بنفسها . بالإضافة إلى ذلك فإن فقائيع الغازات للناتج النهائي من الاختزال الكامل للنترات (N_2) قد يحل محل الماء في الثقوب داخل الطبقة الصلبة المائية ومن ثم يختزل ويقلل من التوصيل الهيدروليكي . هذا ولو أن النترات قد استخدمت بنجاح كمستقبل الكترون للمعالجة الحيوية للملوث BTEX في الطبقة الصلبة المائية ناقصة الأكسجين الملونة بالوقود . الماء الأرضي الذي يزال من الطبقة الصلبة المائية يضاف إليه نترات البوتاسيوم KNO_3 (وكذلك النتروجين والفوسفور كمصادر مغذية) ويعاد إدخاله في الموقع مكان التلوث خلال اتفاق ترشيح . تركيز BTEX في بئر الاستخلاص انخفضت بحوالى ٩٩% نتيجة لتنشيط البكتيريا القادرة على استخدام النترات كمستقبل بديل (مزيلات النترات Denitrifiers) عندما كانت مستويات الأكسجين قليلة أو عندما تنخفض للصفر (Gerrberg et al., 1995) . لقد جرى اختبار حقل على عدد موضع في ولاية ميتشجان ملوث بوقود الطائرات 4 - JP لتقدير كفاءة النترات . ولو أن تركيز كل مكون BTEX انخفض من ٧٦٠ ، ٤٥٠٠ ، ٨٤٠٠ إلى أقل من ١ ، أقل من ١ ، ٦ ميكروجرام / لتر مع البنزين والتولوين والاثيل بنزين ولكن كان ٢٠ - ٤٠ ميكروجرام / لتر لمشتبهات الزيلين الكلية فإن تصميم الاختبار لا يسمح بفصل درجة الانهيار الحيوى المرتبط مع الأكسجين والنترات كمستقبلات للالكترونات (Hutchins et

(al., 1991 . قد يتم للتزويد بالفترات كذلك فى القواب المنفذة الموضوعه فى خنادق مرتبطة عموديا فى اتجاه انسياب الماء الأرضى ومستقبل الاكترون ينغرد ببطاء. أظهر التقويم المعلى الانهيار الحيوى للتولين والاثيلين بنزين والزيلينول وليس البنزين تحت ظروف فقد الفترة الموجودة .

المسلفات وليون الحديدىك يعمل كـمستقبلات للالكترن مع بعض البكتريا وفى وجود واحد أو غيره من الأيونات يتم تمثيل بعض الوسائط . كلاهما ذات أهمية فى الانهيار الحيوى للمنتجات الطبيعية ويحتمل أن تكون كذلك فى تحطيم المركبات المخلفة . هذا ولو أن استخدام المسلفات فى المعالجة الحيوية المهندسة محدودة بسبب الناتج النهائى لاختزالها وهو كبريتيد الايدروجين H_2S سام للكائنات الدقيقة والإنسان والحيوانات الراقية والنسباتات. استخدام ليون الحديدىك كمستقبل للالكترن فى عمليات التنظيف على مستوى الحقل لم يتوسع بسبب المشاكل من جراء انتشار هذه المادة غير الذائبة خلال الطبقة الصلبة المائية الملونة .

كما فى إجراء العمليات الزراعية فى الأرض فإن الحقن / التعزيز الذاتى ينفذ عمليا لاستعادة الماء الأرضى فى نفس الموقع . تقريبا فى جميع الحالات فإن المقارنة التجريبية لا تجرى ومن ثم فإن كفاءة العملية لا يمكن تقييمها . قد يقول البعض أنه بسبب أنها لا تسبب ضرر ومن الممكن أن تكون مفيدة فلماذا لا تقوم بإجرائها ؟ الانتقادات ضد هذا الاقتراب تشمل التكلفة الإضافية وكذلك التحريض بعدم الأمانة المرتبطة ببعض الإدعاءات علاوة على عدم السهولة الخاصة بحقن استخدام الطرق التى نادرًا ما تم تقييمها بدقة . هذا ولو أن بعض الاختبارات قصيرة المدى أظهرت تنشيط فى الانهيار الحيوى للملوث TCE ورابع كلوريد الكربون فى نطاق اختبارات صغيرة . بعض هذه الاختبارات أظهرت مشاكل مع هذا الاقتراب مثل انسداد الطبقة للصلابة المائية بواسطة الكثافات العالية من الخلايا ونقص أو قلة حركة أعداد كافية من الخلايا بعيدا عن نقطة دخولها واختفاء التأثير النافع للحقن بعد عدة أسابيع .

المعالجة الحيوية الجوهريّة أو الحقيقية Intrinsic bioremediation

خلال خمسة عقود من الزمان كان معروفاً أن بعض المركبات المخلفة التى أضيفت للتربة اختفت مع الوقت وكان هذا النشاط نتيجة لفعل الميكروبات . لقد كانت معلومات مشابهة متاحة للمياه الأرضية . إذا كان معدل الاختفاء سريعا بما فيه الكفاية بحيث أن الإنسان والحيوانات الراقية النباتات لا تتعرض له فلا يلقى أى اهتمام بالتلوث . معدل الاختفاء قد يكون بطيئا أو سريعا ولكن غياب تعرض الكائنات الراقية للمركب الكيميائى اعتبرت كممثل لطريق قبول إزالة المركب الكيميائى . هذا ولو أن اتباع الملوثات الصناعية بكميات مهولة وتسرب حجوم كبيرة من السوائل من الخزانات والدفن المتعمد أو عن طريق الخطأ للنفائات فى الأرضى والماء أبرز الحاجة للمعالجة الهندسية . هذا ولو

أن التزويد بمجاميع كبيرة من الكائنات الراقية لا تتعرض فإن العمليات الميكروبية الطبيعية تنظّل وتبقى اختيار معقول وفعال للتخلص وإزالة المواد السامة .

السنوات الحديثة كانت شاهداً على زيادة الاهتمام بالعمليات الطبيعية هذه . في اتساق مع موضحة وضع مسميات جديدة فإن الظواهر الطبيعية أطلقت عليها مسميات مختلفة مثل المعالجة الحيوية الحقيقية *Intrinsic bioremediation* أو المعالجة الحيوية الطبيعية *Natural* أو المعالجة الحيوية السلبية *Passive* أو التوهين الحيوي *Bioattenuation* . جميع المسميات تشير إلى نفس المعنى بما يسمح للميكروبات المتوطنة باستخدام إمدادات المواد المغذية ومستقبلات الإلكترون في البيئة المحيطة وتنمو عليها أو يمكن أن تقوم بالتمثيل التصادفي والملوثات قد تسبب تحطيمها الميزة الواضحة هي : التكلفة القليلة .

بالنسبة للمعالجة الحيوية الحقيقية أو الجوهرية ولكي تكون اختيار مقبول للتطهير فإن تقييم المخاطر سواء كانت أساسية أو صورية مطلوبة . يجب أن يوضح هذا الاقتراب أن التأثيرات الضارة أو المعاكسة على الإنسان والنباتات الراقية والنظم البيئية الطبيعية لا تحدث . المعالجة الحيوية الجوهرية قد تتطلب أن يزال مصدر التلوث في البداية لمنع أي دخول وانتشار إضافي في الوسط المحيط أو أن بعض النظم مصممة لمنع أي هجرة إضافية للملوث في الطبقة الصلبة المائية ومن المطلوب وغالبا وضع برنامج استكشاف طويل المدى لتأكيد أن الانهيار الحيوي في الحقيقة واقع يحدث وأنه لن يحدث تحرك لاحق للملوثات . هذا البرنامج قد يتضمن قياس الملوثات وكذلك تقييم النشاط الميكروبي عن طريق توضيح أن مستويات الأكسجين الذائب أو النترات أقل من التركيز الأصلي أو أن منتجات الانهيار الحيوي تظهر للعيان . اختيار المعالجة الحيوية الحقيقية يسفر عن تكاليف قليلة كما أنها لا تتطلب مجهودات وإجراءات كثيرة .

الزيت المنسكب في البحر Marine oil spills

الاهتمام بتنظيف الزيت المنسكب في مياه البحار وعند مصبات الأنهار وفي المياه العذبة وكذلك استخدام الكائنات الدقيقة لتخليص الشواطئ المجاورة من الزيت موجود منذ سنوات عديدة . أظهرت الدراسات المبكرة أن البكتريا المؤكسدة للهيدروكربونات واسعة الانتشار ولكنها محدودة بتوفر كفاية من النيتروجين والفوسفور عندما يصل الزيت للماء والمنحصرات المحتوية على أسمدة محبة للدهون أو الزيوت *Oleophilic* مفيدة من الناحية العملية . ليس قبل أن ناقله البترول *Exxon Valdez* تسقر على الحيد البحري أو الصخور قرب سطح الماء في منطقة برنس ويليام سلوند في الاسكا اقتراب المعالجة الحيوية للزيت في المياه السطحية . في ٢٤ مارس ١٩٨٩ تم انسكاب ٤٢ مليون لتر من الزيت في الخليج من هذه الناقل مما أدى تلويث الماء والشواطئ المجاورة . نتيجة لهذه الكارثة اضطلع البرنامج بالتقدير الفوري في المعمل والحقل عن سبل ووسائل وطرق

تحفيز الانهيار الحيوى للزيت . التنظيف الذى تم كان يمثل أكبر عملية معالجة حيوية فى الحقل تم تنفيذها .

لدراسات المعملية التى أجريت بعد وقت قصير من الانسكاب أكدت مخرجات الدراسات المبكرة بأن النتروجين والفوسفور عوامل محددة وفى الغالب فإن جميع الألكانات فى زيت الأسكا والكمية الكبيرة من PAH's حدث لها تمثيل خلال ٦ أسابيع مع محلول الأملاح غير العضوية أو السماد المحب للزيت المحتوى على النتروجين والفوسفور . بعيدا عن ذلك فإن قليل من الأيدركربونات فقدت بشكل مؤكد بدون إضافة النتروجين والفوسفور (Tabak et al., 1991) . أكدت الاختبارات الحقلية وفرة للبكتريا الهادمة للأيدروكربونات . لقد تم اختيار أسمدة نتروجينية وفوسفورية خاصة كى تضاف على الشواطئ لأنها سوف تبقى مرتبطة بالزيت وهذا حدث محدد فى ولاية برنس ويليام بسبب حركة الماء المرتبطة بنشاط المد والجزر والأعاصير القوية . السماد محب للزيت الذى اختير كان مسائل يحتوى على اليوريا فى حامض الأوليك كمصدر للنتروجين والتراتى (لوريث - ٤) فوسفات كمصدر للفوسفات فإن القليل ينفذ لطبقة الرواسب فى القاع وقد تم إضافة مستحضر مكبسل من النتروجين والفوسفور لتنشيط الميكروبات تحت السطح . خلال أسبوعين كان واضحا الاختلافات فى كميات الزيت بين المناطق للشاطئية المعاملة بالسماد وتلك غير المعاملة وأظهرت القياسات اللاحقة أن ٦٠ - ٧٠% من الزيت تم هدمه خلال ١٦ شهر من الانسكاب . حتى فى غياب السماد حدث الانهيار الحيوى ولكن إضافة النتروجين والفوسفور تحفز العملية . بوجه عام وجد أن الزيت حدث له انهيار حيوى أسرع بمقدار ٥ مرات نتيجة لإضافة السماد (Les sard et al., 1995) . بسبب الاستجابة الموجبة للنتروجين والفوسفور تم معاملة ١١٧ كيلومتر من الشواطئ عام ١٩٨٩ وفى عام ١٩٩٠ تم تسميد مواقع إضافية ومازالت المناطق المعزولة تحتوى على للزيت وقد تم معاملةها عام ١٩٩١ . هذا ولو أن مكونات الزيت قد انهارت مع عدم إضافة النتروجين أو الفوسفور حيث أن البكتريا الأصلية تستخدم النتروجين الذى يوجد فى البداية والذى يصبح ميسرا بالتتابع بسبب موت المجاميع الابتدائية ومن ثم فإن الزيادة فى المعدل ذات أهمية خاصة فى المنطقة مثل الأسكا والتى فيها يكون الجو دافئا لشهور قليلة كافية لحدوث التحلل الميكروبي (Prince , 1992) . فى الشواطئ التى عولجت لم يظهر أن نقص الأكسجين ذات أهمية كبيرة بسبب فعل الأمواج مع المياه الموهاء فى الخليج . فى دراسة أصيف الزيت يعتمد إلى قطع تجريبية فى الشواطئ فى نيلابورا أضح فائدة التسميد .

استجابة الكائنات الدقيقة للنتروجين والفوسفور والأكسجين أو تأثير الانهيار الحيوى بسيطة كى نقرر فى المعمل . من الموهلة كذلك تقييم هذا الفعل فى مفاعل حيوى حيث تجرى القياسات فى طريق الانسياب داخل المفاعل وفى مسار الخروج منه . نفس الشيء غير حقيقى فى المعالجة الحيوية فى نفس الموقع . الملوثات قد تختفى من الموقع بسبب

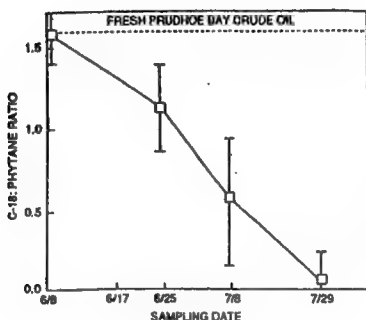
التطهير من التربة أو الماء أو بواسطة التخفيف في الماء المناسب . لقد تم اقتراح عدد من الطرق لتوضيح أن الانهيار الحيوي يحدث أو أن المعالجة الحيوية المتعددة قد نجحت في الحقل (Madsen, 1991) . إصدار تأكيد كفاءة المعالجة الحيوية كان حاداً في خليج برنس ويليام بسبب التكلفة الباهظة لتنظيف المساحات الكبيرة التي تأثرت .

من الطرق لتقييم النشاط الميكروبي في الحقل تقدير التغيرات في التركيز مع الوقت لمادتين لهما نفس السلوك الطبيعي والكيميائي في الطبيعة ولكن واحدة منهما فقط هي التي انهارت بسرعة معقولة . كلا المادتين تعرضتا لانهيار غير حيوي أو للتطهير ولكن حقيقة أن المركب الأكثر انهياراً بالطرق الحيوية اختفى بسهولة أكثر أدى إلى الاقتراح بحدوث انهيار ميكروبي . هذا التقييم حدث عن طريق مقارنة معدل اختفاء الالكانات المستقيمة التي تحتوي على 17 - 18 ذرة كربون مع الالكانات كثيرة التفرع التي لها نفس الأوزان الجزيئية مثل البرستان والفيتان . الالكانات المستقيمة عادة تختفى بسرعة ملحوظة عن الأيدروكربونات المتفرعة . الاختبارات التي أجريت بعد انسكاب Exxon valdez أظهرت أن نسب الألكان ذات السلسلة المستقيمة 18 ذرة كربون إلى الفيتان تتغير مع الوقت (الشكل 8 - 5) . هذا ولو أنه إذا كان الانهيار الحيوي مكثف فإن معظم الالكانات المتفرعة تستحل بفعل الميكروبات . لذلك فإنه من الضروري وضع مقياس قياسي داخلي للتعبير عن الانهيار الحيوي . لهذا الغرض يكون مطلوباً معيار قياسي أقل انهياراً وتم اختيار إيدروكربون مشبع ذات خمسة حلقات ذات مقاومة عالية هو $17\alpha(H)$ hopane - $21\beta(4)$ ، الهوبان ليس واحداً من مركبات PAH's والذي تبعاً للتعريف غير مشبع . الاختبارات مع الهوبان كمقياس قياسي داخلي أكدت حدوث الانهيار الحيوي للزيت من انسكاب خليج برنس ويليام وكذلك الزيت الخام الذي أضيف عن عمد للموقع التجريبي (Le Dreau et al., 1997) .

لقد اقترحت وسائل أخرى لتأكيد دور وكفاءة الانهيار الحيوي للملوثات في نفس الموقع . البعض يستخدم الحقائق بأن نسبة نظائر الكربون الثابتة (ك¹³ ، ك¹²) في ثاني أكسيد الكربون الذي ينتج حيويًا في عملية المعالجة تختلف عن تلك المرتبطة بالعمليات اللا حيوية وأن المعدلات النسبية لاستخلاص ك¹² ، ك¹³ في المركبات العضوية تختلف في العمليات الحيوية واللا حيوية . لم يجرى استخدام في الحقل لطريقة نظائر الكربون .

تقريباً فإن جميع عمليات المعالجة الحيوية الناجحة باستخدام الطرق التي وصفت قبلاً تعتمد على أفعال الكائنات الدقيقة الأصلية أو الأصيلة . للأسف توجد قليل من الإصدارات تقترح أن الحقن (أو التعزيز الذاتي) للميكروبات الفعالة مطلوب للتكنولوجيا التي نوقشت قبلاً . الإدعاءات بواسطة بعض الملزمين عن النجاحات الملحوظة بواسطة الكائنات الدقيقة غير الموصفة تحت ظروف التشغيل غير المعروفة يجب أن تؤخذ كما هي - إدعاءات . بدون شك فإن بعض هذه الحقائق مفيدة بالتأكيد ولكن مطلوب معلومات

أفضل قبل الوصول لأية استنتاجات . هذا ولو أنه لم تثار أسئلة عن أن بعض المعاملات التي تجرى في المفاعلات الحيوية ذات فائدة أو معقولة الكفاءة أو متناهية الكفاءة من جراء إدخال متعدد لكائنات دقيقة خاصة .



شكل (٨-٥) : التغير مع الوقت في نسبة لوكتاد يكان إلى الفيتان (على أساس ملجم : جم وزن) بعد استخدام السماد المحب للزيت في ٨ يونيو ، ١٩٨٩ .
(مأخوذة من Pritchard and Costa ,1991).

فطر العفن الأبيض White - rot Fungi

فطريات Phanerochaete التي لها مقدرة على مهاجمة الأخشاب تملك إنزيم خارج الخلايا قوي وهو يختلف عن العديد من الإنزيمات حيث يعمل على سلاسل عريضة من المركبات . الإنزيم هو بيروكسيداز مع فوق أكسيد الأيدروجين الناتج بواسطة الفطر يحفز تفاعل يكسر بشكل مثير للدهشة عدد من المركبات . كمثال مزرعة الفطر Phanerochaete chrysosporium حيث حظي بمعظم الدراسات العريضة للوقوف على

مقدرته على القيام بالانهيار الحيوى وقد وجد أنه يهدم عدد من مركبات PAH's [مثل بنزو (الفا) بيرين ، بنزو (الفا) أنتراسين والبيرين] وأحماض داي وترايكلوروبنزيك ، والعديد من PCB's ، ٨,٧,٣,٢ - تتراكلوروداينزو - بارا - ديوكسين ، دنت ، لندن ، كلوردين ، المفرعات مثل TNT , RDX , HMX حيث يوجد قليل من كائنات دقيقة أخرى في القدرة على الهدم .

تكنولوجيا المعالجة الحيوية التي تستخدم هذا الفطر مبشرة خاصة مع المركبات التي لا تعمل عليها البكتريا بسهولة . التحولات بواسطة الفطر بطيئة وقد فشل اختبار الانهيار الحيوى للحدت فسى للتربة فى إظهار أى تأثير للفطر P. sordida فى تحفيز المعالجة الحيوية (Safferman et al., 1995) . هذا ولو أن إضافة كمية كبيرة من الحن بالفتح (١٠% من اللقاح على أساس الوزن الجاف من الوسط النامي على أساس التربة) لهذا الفطر للقطع التجريبية (٢١,٣ × ٣,٥ م) من التربة لعمق ٢٥ سم وقد أدى ذلك لتحفيز انهيار PCP وكذلك مركبات PAH's ذات الثلاثة والأربعة حلقات وليس تلك التى تحتوى على خمس أو ستة حلقات (Lamar et al., 1994) .

REFERENCES

- Aggarwal. P.K., and Hinchee, R.E., Environ. Sci. Technol. 25, 1178-1180 (1991).
- Al-Awadhi, N., Al-Daher, R., ElNawawy, A., and Balba. M.T., J. Soil. Contam. 5, 243-260 (1996).
- Aronstein. B.N., Calvillo, Y.M., and Alexander, M., Environ. Sci. Technol. 25, 1728-1731 (1991).
- Baldwin, J.J., Swider, K.T., Scalzi, M., and Nowak, J., in "In Situ and On-Site Bioremediation Fourth Symposium," Vol. 5, pp. 419-424. Battelle Press, Columbus, OH, 1997.
- Borden, R.C., Goin, R.T., and Kao, C.M., Ground Water Monitoring Remediation. 17(1), 70-80 (1997).
- Braddock, J.F., ruth, M.L., Catterall, P.H., Walworth, J.L., and McCarthy, K.A., Environ. Sci. Technol. 31, 2078-2084 (1977).

- Chapman, S.W., Byerley, B.T., Smyth, D.J.A., and Mackay, D.M., Ground Water Monitoring Remediation 17(2), 93-105 (1997).
- Cho, J.S., DiGuilio, D.C., and Wilson, J.T., Environ. Progr. 16(1), 35-42 (1997).
- Cunningham, S.D., Anderson, T.A., Schwab, A.P., and Hsu, F.C. Adv. Agron. 56, 55-114 (1996).
- Dablow, J., Rodgers, D., and Moreris, H. in "In Situ and On-Site Bioremediation, Fourth Symposium", vol. 5 pp. 439-444. Battelle Press, Columbus, OH, 1997.
- Dibble, J.T., and Bartha, R., Soil Sci. 128, 56-60 (1979).
- Dzantor, E.K., Felsot, A.S., and Beck, M.J., Appl. Biochem. Biotechnol. 39/40, 621-630 (1993).
- Environmental Protection Agency, "Bioremediation in the Field" EPA/540/N-95/500. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, August 1995.
- Ferro, A.M., Sims, R.C., and Bugbee, B., J. environ. Qual. 23, 272-279 (1994).
- Fu, J.K., and O'Toole, R., in "Gas, Oil, Coal, and Environmental Biotechnology II" (C. Akin and J. Smith, eds.), pp. 145-169. Institute of Gas Technology, Chicago, 1990.
- Glaser, J.A., and Lamar, R.T., in "Bioremediation: Science and Applications" (H.D. Skipper and R.F. Turco, eds.) pp. 117-133. Soil Science Society of America, Madison, WI, 1995.
- Griffin, C.J., Kampbell, D., and Blaha, F.A., Hydrocarbon Contam. Soils 3, 351-361 (1993).
- Hsu, T.S., and Bartha, R., Appl. Environ. Microbial. 37, 36-41 (1979).
- Hyzy, J.B., and Schepart, B.S., in "Bioremediation of Pollutants in Soil and Water" (B.S. Schepart, ed.), pp. 61-74, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1995.
- Jahan, K., Ahmed, T., and Maier, W.J., Water Environ. Res. 69, 317-325 (1997).

- Kao, C.M., and Borden, R.C., J. Environ. Eng. 123, 18-24 (1997).
- Knaebel, D.B., and Vestal, J.R., Can. J. Microbiol. 38, 643-653 (1992).
- Lassard, R.R., Wilkinson, J.B., Prince, R.C., Bragg, J.R., Clark, J.R., and Atlas, R.M., in "Bioremediation of Pollutants in Soil and Water" (B.S. Schepart, ed.), pp. 207-225. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1995.
- Lynch, J., and Genes, B.R., in "Petroleum Contaminated Soils" (P.T. Kostecki and E.J. Calabrese, eds.), vol. 1, pp. 163-174. Lewis Publishers, Chelsea, MI, 1989.
- Madsen, E.L., Environ. Sci. Technol. 25, 1662-1673 (1991).
- Manilal, V.b., and Alexander, M., appl. Microbial. Biotechnol. 35, 401-405 (1991).
- McCarty, P.L., in "Environmental Biotechnology" (G.S. Omenn, ed.), pp. 143-162 Plenum Press, New York, 1988.
- Mueller, J.G., Lantz, S.e., Blattmannb.O., and Chapman, P.J., Environ. Sci. Technol. 25, 1045-1055 (1991).
- Nelson, C.H., Seaman, M., Peterson, D.M., Nelson, S., and Buschbom, r., in "In Situ and On-Site Bioremediation, Fourth symposium", Vol. 3, pp. 457-462. Battelle Press, Columbus, OH, 1997.
- Nelson, E.C., Walter, M.V., Bossert, I.D., and Martin, D.G., Environ. Sci. Technol. 30, 2406-2411 (1996).
- Perkovich, B.S, Anderson, T.A., Kruger, E.L., and Coats, J.R., Pestic. Sci. 46, 391-396 (1996).
- Pritchard, P.H., and Costa, C.F., Environ. Sci. technol. 25, 372-379 (1991).
- Qiu, X., Leland, T.W., Shah, S.I., Sorensen, D.L., and Kendall, E.W., in "Phytoremediation of Soil and Water Contaminants" (E.L. Kruger, T.a Anderson, and J.R. Coats, eds.)m, pp. 186-199. American Chemical Society, Washington, Dc, 1997.
- Raymond, R.L., Hudson, J.O., and Jamison, V.W., Appl. Environ. Microbial. 31, 522-535 (1979).
- Ryan, J.R., Loehr, R.c., and rucker, E., J. Hazard Mater. 28, 159-169 (1991).

- Safferman, S.I., Lamar, R.t., Vonderhaar, S. Neogy, R., Haught, R.C., and Krishnn, E.R., *Toxicol. Environ. Chem.* 50, 237-251 (1995).
- Schnoor, J.L., Licht, L.a., McCutcheon, S.C., Wolfe, N.L., and Carreira, L.H., *Environ. Sci. technol.* 29, 318A-323A (1995).
- Tabak, H.H., Haines, J.R., Venosa, A.D., Glaser, J.A., Desai, S., and Nisamancepong, W., iii "Gas, Oil, Coal and Environmental Biotechnology III" (C. Akin and J. Smith, eds.) pp. 3-38. Institute of Gas Technology, Chicago, 1991.
- Thomas, J.M., and Ward, C.H., *Environ. Sci. technol.* 23, 760-766 (1989).
- Valo, R., and Salkinoja-Salonen, M., *Appl. Microbial. Biotechnol.* 25, 68-75 (1986).
- Venosa, A.D., Suidan, M.t., Wrenn, B.A., Strohmeyer, K.L., Haines, J.R., Eberhart, B.L., King, D., and Holder, E., *Environ. Sci. technol.* 30, 1764-1775 (1996).

ثانيا : تكنولوجيات المعالجة الحيوية : خارج الموقع وفي المفاعلات الحيوية

لقد تم تطوير العديد من تكنولوجيات المعالجة الحيوية لمعاملة الكيمائيات السامة ليس في المكان الذي توجد فيه ولكن بعد إزالتها أو نقلها من موقع تواجدها . بعض من هذه الطرق تستخدم مع مواقع التخلص من النفايات وبسبب أن المادة الملوثة تزال من مكانها في التربة أو رواسب القاع أو من الطبقة الصلبة المائية فإن هذه الطرق تعتبر تكنولوجيات في خارج الموقع الملوث Ex situ . الخط الفاصل بين الطرق داخل In situ وخارج الموقع ليس واضحا دائما لأنه في الغالب وكما في حالة القترابات الضخ والمعاملة Pump and treat لتنظيف الماء الأرضي فإن المعاملة تجري بجوار أو فوق موقع التلوث . الطرق التي تستخدم في العديد من المواقع الخارجية وكذلك عمليات الضخ - المعاملة تكون مشابهة ومن ثم تعتبر معا . بالإضافة إلى ذلك فإن التكنولوجيات المتشابهة تصمم ليس للمواقع الملوثة ولكن للصرف الصناعي وهذا ما سوف نتناوله بالتفصيل في هذا المقام .

المعالجة الحيوية تتأثر بشكل شائع بواسطة استخدام المفاعل الحيوى . لقد تم تطوير المفاعلات الحيوية بشكل أو آخر لمعاملة السوائل والمواد الصلبة والغازات . هذه الأنظمة تستخدم في الغالب لتحطيم الكيمائيات ذات الأثر الباقي وغيرها من النفايات من المصانع

وهي تلقى الاهتمام بسبب قلة التكلفة بالمقارنة بالوسائل الأخرى للتخلص من النفايات . هذا ولو أن المعاملة خارج الموقع في العادة تكون أكثر تكلفة عن التقارب المعاملة في نفس الموقع ولكنها تستخدم بسبب أن خصائص النفايات أو الموقع يجعل من المعاملة داخل موقع التلوث غير عملية . للتكاليف العالية للمعاملة خارج الموقع في مقابل المعاملة داخل الموقع تأتي من تكاليف تحريك المادة الملوثة وكذلك الميزانية المطلوبة لإنشاء المعدات المطلوبة الخاصة بالتنظيف وكذلك الحاجة للمعالجة الإضافية والحاجة للطاقة أو جميع هذه العوامل معا .

بعض التكنولوجيات تمثل عمليات قديمة مثل معاملة الحمأة المنشطة لتيارات النفايات التي تحتوي على الكيمائيات المخلفة والأخرى أدخلت عمليا بشكل مناسب حديثا ومازالت أخرى موجودة في المعمل أو في بعض وحدات العلاج في المصانع الصغيرة . عندما تدمج مع المعاملة داخل الموقع فإن المفاعلات ذات الوحدات المتحركة تؤخذ للمواقع في الحقل وتستخدم الماء الأرضي . تستخدم طريقة الضخ بعيدا للطبقة الصلبة المائية الملوثة أو يستخدم ماء الغسيل لإزالة الكيمائيات من التربة الملوثة . هذه العمليات قد تكون مستمرة أو قد تجرى في لوطات أو تشغيلات مع المادة الملوثة المضالفة وتزال المادة المعاملة بشكل منقطع . المثال التقليدي هي الوحدة المتحركة التي تستخدم لمعالجة الماء الأرضي المحتوي على PCP عند المصنع الذي حدثت فيه إضافة المواد الحافظة للأخشاب . يتم ضخ الماء الأرضي لأعلى من البئر ويتم حفظ درجة الحموضة والمواد المغذية للسائل . المفاعل الحيوي الذي فيه وسائل للتحكم في درجة الحرارة يحقق انهيار حيوي مكثف للملوث PCP (Stinson et al., 1991) . في حالة أخرى فإن الماء الأرضي المحتوي على دايكلوروميثان الناتج من كسر خط الأنابيب تحت الأرض يمر خلال مفاعل حيوي فوق الأرض مما أدى إلى خفض تركيز الدايكلوروميثان في أبلر الاستكشاف من القيم الابتدائية إلى آلاف المليجرامات العديدة لكل لتر إلى قيم في العادة أقل من واحد وأحيانا أكبر من ٠,٠٠٥ مللجم / لتر (Flatham et al., 1992) .

المفاعلات الحيوية Bioreactors

تستخدم العديد من المفاعلات الحيوية لإنتاج المضادات الحيوية بواسطة الميكروبات وكذلك إنتاج المذيبات والأحماض وغيرها من منتجات عملية التخمر . لقد استخدم للتقليل من هذه الميكروبات لتحطيم الملوثات في المواقع الملوثة أو لمنع الصرف في المياه أو الأراضي ذات الانسيابات الصناعية . معظم هذه المفاعلات تصمم للمعاملة الهوائية ونقل الأكسجين خلال السائل عند معدل كافٍ لصيانة التلوية الحيوية المستمرة وهذه تمثل التكلفة الكبرى للعملية . المفاعلات غير الهوائية تم تصميمها للعديد من أنواع الملوثات .

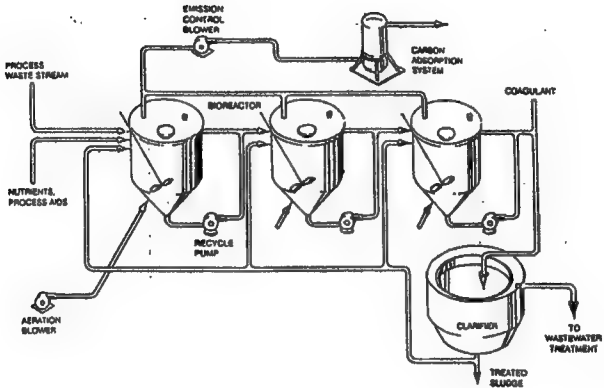
المفاعلات قد تكون لحد نوعين تعتمد على النمو المعلق للكائنات الدقيقة أو الخلايا غير المتحركة . في النوع الأول تحفظ الكائنات الدقيقة في معلق بصفة مستمرة وهي تنمو

بحرية في الماء أو ترتبط بالتربة أو راسب القاع الذى يصان في المعلق . هذه الأنواع من المفاعلات قد يجرى فيها تقليب بواسطة وسيلة ميكانيكية أو بواسطة الإدخال المستمر للهواء . بعض الأمثلة تذكر مثل مفاعلات العجينة أو الروبة Slurry ولبرك المهواة والحماة للمنشطة . المفاعلات التى تكون فيها الخلايا غير متحركة توجد منها طرازات وأنواع عديدة . فى هذه التصميمات يتم تثبيت الخلايا على بعض أنواع القوائم المعصدة ومن ثم لا تزال مع ترك المواد المنسابة في المفاعل فيما عدا إذا كان ذلك مطلوباً . الدعامسة قد تكون مثبته أو إذا كانت الجسيمات الصغيرة هي الدعامسة فإنها قد تصان في معلق (يطلق عليها المسالة Fluidized) . إذا كانت الدعامسة مثبته فإن تيار العلام قد يدخل ببساطة إلى القمة ويمر خارجاً من القاع في المفاعل . إذا كانت الدعامسة مسالة فإن الجسيمات التى تحتوى الكتلة الحيوية يجب أن تكون ثقيلة بما فيه الكفاية حتى لا تغسل خارجاً عن المفاعل مع تيار الماء المحتوى على المركبات التى عوملت . العديد من الكائنات الدقيقة تلمص طبيعياً على المواد الصلبة المستخدمة في هذه المفاعلات ومن ثم تصبح الخلايا غير متحركة .

فى العديد من عمليات المعالجة الحيوية تكون العملية مستمرة حيث أن السائل أو المعلق الملوث تدخل ويزال السائل المعامل بشكل مستمر . تجرى بعض المعاملات بواسطة تشغيلات اللوط . نظم اللوط Batch systems شائعة مع معاملة التربة والحماة والمواد الصلبة الأخرى وكذلك مع الانهيار الحيوى الذى يتطلب فترات طويلة من الوقت . يمكن معاملة حجم كبير من السائل بواسطة الطريقة المستمرة ولكن نظم البالات أو اللوطات تستخدم فقط مع الحجم الصغيرة . بعض المفاعلات الحيوية تعمل بنظام العمليات نصف اللوط Semibatch كما في مفاعل اللوط المتتابع .

المعالجة الحيوية تتأثر بنوعية الطرق التى فيها يتم خلط المواد الصلبة الملوثة بشكل ثابت مع السائل في معاملة مرحلة العجينة أو الروبة Slurry phase treatment . النظام قد يكون غير متطور ويعمل على إدخال التربة الملوثة أو الحماة أو الراسب في البحيرة الضخمة الضحلة التى تنشأت مع طبقة مبطنة أو قد تكون مفاعل متطور حيث يتم خلط المواد الملوثة فيه (الشكل ٨ - ٦) . فى العديد من الحالات تكون العملية متطابقة مع طريقة الحماة المنشطة الشائعة في معالجة مخلفات ونواتج البلديات والتى تسمح بإجراء التهوية والخلط المناسب والتحكم فى العديد من العوامل التى تؤثر على الانهيار الحيوى . بعض النظم والتصميمات تسمح بإصطيد النواتج العضوية المتطايرة التى تتولد . مستوى الأكسجين المذاب ودرجة الحموضة وتركيز المغذيات غير العضوية قد يتم استكشافها والسيطرة عليها . فى المواقع التى يكون فيها الانهيار الحيوى بطيئاً وفى بعض الأحيان متوقفاً بسبب درجات الحرارة المنخفضة خلال جزء من السنة كما هو شائع فى العديد من

نظم معالجة التربة فإن الحرارة في مفاعلات الروبة تصان في مدى مناسب للانهيار الحيوى السريع .



شكل (٨-٦) : نظام المعالجة الحيوية بواسطة المعاملة في طور الروبة (مأخوذة من Ryan et al., 1991).

لقد استخدم مفاعل كامل للروبة لمعالجة التربة الملوثة بمفرقع TNT تحت الظروف اللا هوائية . لقد تم تحميل المفاعل بسعة ٧٥٠٠٠ لتر على ناقلة تحركت إلى الموقع وملئت مع ٢٣ م من التربة . لقد عملت الروبة من التربة مع الماء بنسبة ١ : ١ . لجعل النظام لا هوائى ثم إضافة النشا وقامت البكتريا الموجودة بإزالة الأكسجين المذاب حيث

قامت بتمثيل النشا . لقد أدت المعاملة إلى خفض تركيز TNT من ٣٠٠٠ إلى أقل من واحد ملليجرام لكل كيلوجرام من التربة في خمسة شهور (Funk et al., 1995) . لقد تم صيانة مفاعل الروبة لا هوائياً وكان هو الوسيلة لمعالجة الأراضي الملوثة باللايدركربون بعد الحفر . أظهرت العديد من التقييمات العملية فاعلية مفاعلات الروبة لتحطيم PAH's مع حدوث انهيار مكثف لمركبات PAH's ذات الحلقتان أو الثلاثة وفي الغالب الأربعة والمركبات الحلقية غير المتجانسة والفينولات في الكربوزوت التي تتحطم بسرعة خلال ٣ - ٥ أيام . هذا ولو أن بعض مركبات PAH's ذات الأوزان الجزيئية العالية تتحطم ببطء كذلك (Mueller et al., 1991) .

معدل تحطم المركبات المنمصة على التربة أو الزيت في التربة قد يزداد بوضوح بواسطة إضافة مواد ذات نشاط سطحي مناسبة أو مواد ناشرة لروبة التربة . هذا ولو أن بعض المواد ذات النشاط السطحي لم تظهر أن لها أية فائدة في الاختبارات العملية وهذه المواد عند التركيزات العالية في الغالب تكون سامة وتثبط عملية الانهيار . لقد أدت الدراسات العملية للاقتراح بأن إضافة المواد غير المكلفة نسبياً والتي تنهار بسرعة قد تؤدي إلى خلق ظروف لا هوائية التي تحفز انهيار مركبات خاصة مثل دينوسيب .

خطوات طريقة المعاملة في مرحلة الروبة قد تتم مع طريقة الغسيل لإزالة الملوث من التربة . لقد استخدمت طريقة غسل التربة للمعالجة الحيوية في مصانع معالجة الأخشاب التي تحتوي على أعلى من ٨٠٠٠ مللجم CPC لكل كيلوجرام من التربة . يجري غسيل التربة في البداية لإزالة PCP وبعد ذلك يدخل محلول الغسيل في مفاعل المرحلة الروبة . هذه الطريقة ثنائية المراحل تخفض من تركيز PCP في التربة لمستوى التنظيف المستهدف عند الموقع حيث وصلت لأقل من ٠,٥ مللجم / كجم تربة (Compeau et al., 1991) .

يمكن استخدام الحمام أو البحيرة الضحلة كمفاعل نمو مع المعلق . التهوية والخلط يمكن تحقيقها بواسطة التليب الميكانيكي . لقد استخدمت البحيرات الضحلة المهواة للمعالجة الحيوية لمخلفات تنقية الزيت وغيره من المواد التي تحتوي على البتروكيميائيات . لقد تم تصميم واحدة من طرق التنظيف لمخلوط ماء الصرف والحماة من وحدات تكرير الزيت . يتم الإمداد بالتهوية والنروجين والفوسفور ولكن الحرارة لا تكون تحت السيطرة . كمية ٧٠٠٠ م^٣ من الزيت والحماة الغنية بالشحوم تحتوي على ٢٠٠٠ مللجم PAH's و ٢٠٠ مللجم من BTEX لكل كيلوجرام . درجة الانهيار الحيوي مدونة في الجدول (٨ - ٢) . الماء العادم من محطات التنقية ونواتج صناعة البتروكيميائيات تعامل بنجاح كذلك في البحيرات الضحلة التي تهوى وتصلح بالفوسفات والنترات .

جدول (٨-٧) : المعالجة الحيوية للحماة الغنية بالزيت والشحوم فى البحيرات الضحلة
المهواة

Compound	Concentration (mg/kg)	
	Initially	At end
Benzene	64.4	1.19
Toluene	19.4	1.14
Ethylbenzene	32.4	0.32
Naphthalene	290	ND ^b
Phenanthrene	150	ND
Pyrene	540	0.03
Anthracene	20	0.02
Benzoanthracene	91	ND
Chrysene	20	ND
Benzopyrene	100	< 0.01

^aFrom Vail (1991) .

^bNot detected.

الطريقة الشائعة للوصول إلى الانهيار الحيوى الفعال تلك التى تتمثل فى استخدام المفاعيل التى تكون فيه الخلايا الميكروبية مرتبطة على صورة فيلم مع بعض المواد . المحلول الذى يحتوى على الكيمائيات يمر فوق الفيلم الحيوى الناتج الذى يحقق انهيار حيوى سريع بسبب الكثافة العالية للخلايا . فى تحويل للمعاملة بالفيلم المثبت تستخدم خلايا غير متحركة أو مدمصة بقوة . يمكن جعل الخلايا غير متحركة عن طريق ارتباطها بالكائن الدقيقة أو غرسها طبيعياً فى المادة الصلبة . لذلك فإن الخلايا قد تمسك فى أو على مواد معينة كثيرة مثل كرات الاجينات ، التربة الدياتومية ، اليااف زجاجية مفرغة أو رغوة بولسى يورثيان أو الفحم المنشط وكريات البولى اكريلاميد . من الشائع العديد من هذه النظم ظاهرة التحمل الكبير للتركيزات العالية من المركبات الكيميائية فى الخلايا الموجودة فى أفلام أو تلك التى لا تتحرك عما هو الحال مع الخلايا فى المعلق . المقاومة الكبيرة قد تكون مرتبطة مع امتصاص الوسيط للمادة الصلبة أو غير المتحركة ومن ثم تخفض الكمية الميسرة لتقليل نشاط الكائنات الدقيقة أو بعض الميكانيكيات الأخرى .

لقد استخدمت العديد من أنواع البكتريا والفطريات وكذلك المخاليط الميكروبية على صورة أفلام حيوية أو فى نظم الخلايا غير المتحركة وقد وجد أن عدد من المركبات قابلة للانهيار الحيوى وبسهولة (جدول ٨ - ٣) . الخلايا غير المتحركة توجد فى واحد من بين أنواع مختلفة من المفاعلات لتسهيل حدوث الانهيار الحيوى السريع . هذه التكنولوجيات مفيدة بوجه خاص لمعالجة تيارات النفايات من مصانع الكيمائيات كما ظهر فى مصنع

صغير لإجراء المعاملة بالحجم الكبير لتركيزات منخفضة من الجليفوسات . ماء الصرف الذى يحتوى هذا المركب أدخل فى معدل ٤٥ لتر / دقيقة فى عمود يحتوى على خلايا موجبة كمفاعيل للامتصاص . لقد وجد أن الكائنات الدقيقة قادرة على إجراء انهيار سريع ومكثف (Hallas et al., 1992) .

جدول (٨-٣) : الانهيار الحيوى للمركبات العضوية بواسطة الخلايا غير المتحركة أو الخلايا المدمجة بشدة

Compound	Immobilizing material or solid phase	Microorganism	Reference
Acrylonitrile	Alginate	Bievibacterium sp.	Hwang and Chang (1989)
Aniline , Chloroanilines	Diatomaceous earth	Mixed culture	Licingston nd Willacy (1991)
Anthracene	Alginate beads	Trichodema harziaum	Emisch and Rehm (1989)
2-Chlorophenol	Alginate beads	Phanerochaete dryosporium	Lewandowski et al. (1990)
Glyphosate	Diatomaceous earth	Mixed culture	Hallas et al. (1992)
4-Nitrophenol	Diatomaceous earth	Pseudomonas sp.	Heitkamp et al. (1990)
PCP	Alginate beads	Artlirobacter sp.	Lin and Wang (1991)
Phenol	Activated carbon	Pseudomoonas putida	Ehrhardt and Rehm (1989)
TCE	Alginate beads	Methylocystis sp.	Uchiyama et al. (1995)
Trichloropyridinol	Diatomaceous earth	Pseudomonas sp.	Feng et al. (1997)

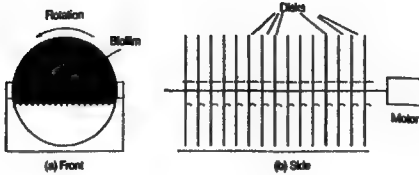
أنواع المفاعلات التى تعتمد على الأفلام الحيوية أو الخلايا غير المتحركة تتضمن المرشحات الدقيقة أو الغولم المثبت أو المفاعلات الحيوية ذات الحشية المثبتة أو مفاعلات الحشية للسوائل والمفاعلات الحيوية الدوارة .

المرشح النقيق Trickling fitter يمثل تكنولوجيا استخدمت لمعاملة الماء العادم (الصرف) منذ ما يقرب من ١٠٠ سنة . يسمح للمحلول بالترشيح لأسفل على مادة الملاء حيث تنمو الكتلة الحيوية على هذا الوسط الصلب . تقوم الكائنات الحية بتمثيل الملوثات فى الماء خلال وقت المرور والمرشح الرقيق هذا مفيد جداً وتكلفته معقولة .

فى المفاعل الحيوى ذات الفيلـم المثبتة Fixed film bioreactor يحتوى المفاعل على بعض الدعامات التى تنمو عليها البكتريا وتصبح مرتبطة . للدعامة يكون لها تقليديا مساحة سطح كبيرة بما يسمح بتطور كتلة حيوية مهولة ومعرضة للسائل المحتوى على الملوث يكون طبقة رقيقة على كتلة الخلايا وتنتشر المركبات من السائل للفيلم الميكروبي حيث انهارت عليها . لقد استخدم هذا الاقتراب فى الحقل وثبت فاعليته فى إزالة أكثر من ٩٩% من BTEX ومعظم PAH's من الماء الأرضى الملوث من مصنع توليد الغازات (Leahy etl.1997).

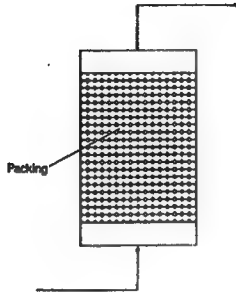
بصفة تكرارية يكون الوسيط الصلب كربون محبب منشط والذى لا يقتصر دوره على امتصاص العديد من الكيمائيات العضوية فقط ولكنه يعتبر كذلك تظهر عليه فيلم الميكروبات عالية النشاط وهذا يحدث بعد حقن اللقاح من المخروط الميكروبي وفى بعض الأحيان ميكروب منفرد للكانينات الدقيقة تحطم العديد من الملوثات فى الماء ولكنها تمتد من حياة الكربون المنشط كذلك وتخلق سريعا فى الحال . عملية إعادة الخلق للسماح بإعادة استخدام الكربون المنشط مكلفة . كفاءة أو فاعلية هذا الاقتراب تأكدت على المستوى الحقلى الواسع لانهيار مركب ٢,١ - دايكلوروفينان وكذلك الكلوروبينزينات وهكساكلوروسيكلو هكسان فى الماء الأرضى (Feidiker et al. 1995) .

الأفلام الحيوية التى تعتبر أساس المعالجة الحيوية تتأثر بواسطة المفاعلات الحيوية ذات القرص الدوار Rotating disk bioreactor (أو الممتهد أو الملتزم Contractors) . المفاعل يحتوى على أقراص عديدة مرتبطة بأسطوانة العمود التى توضع أفقيا (الشكل ٨-٧) . الأقراص قد تكون ذات قطر ١,٥ - ٣,٥ متر. الفيلم الحيوى يتكون ويتطور على هذه الأقراص . أسطوانة العمود التى توضع تقليديا وفورا فوق السائل الملوث تكور ببطء ومن ثم فإن نسبة مئوية عالية من الفيلم الحيوى تكتص على سطوح الأقراص وتكون داخل مرحلة السائل . بسبب أن الأقراص تكور فإن الجزء فوق مرحلة السائل يتم تهويته ولكن الكتلة الحيوية المدمصة تظل رطبة حتى لو كانت فوق الماء بسبب فيلم الماء الممسوك أو المدمص . الأسطوانات وأسطوانة العمود الأفقية تكون عبارة عن خزان مطاول أو سلاسل من الخزانات التى تمر من خلالها المياه الملوثة . لقد استخدم اقتراب مشابه لحد ما فى دراسة معملية صممت لتقييم كفاءة الفطريات مثل Frametes versicolor و Phanerochaete chrysosporium لهدم PCB وفى هذه الحالة سمح للفطريات لاستعمار شبكة من الصلب موضوعة داخل الأنابيب التى تكور ببطء للسماح بتبديل وتهوية المفاعل الحيوى ذات القرص الدوار (Alleman et al., 1995) .



شكل (٧-٨) : المفاعل الحيوي ذات القرص الدوار (Armenante , 1993) .

الوسائل الشائعة لمعالجة المياه الملوثة تتضمن المفاعل ذات الحشوة الثابتة - Fixed bed reactor . في هذا النظام يملأ الوعاء ببعض مواد التعبئة غير المربوطة بإحكام التي لها مساحة سطح كبير بما فيه الكفاية لربط كتلة حيوية كبيرة . مادة الملاء هذه قد تكون نربة دياتومية أو سليكا مسامية أو ألياف مجوفة أو جسيمات بلاستيك وفي بعض الأحيان حصى لا أكثر ولا أقل . شكل توضيحي لمفاعل الحشوة المملوء أو المعبأ - Packed bed reactor موضح في الشكل (٨-٨) . الوعاء قد يكون مفتوحاً لاستقبال المسائل الواردة أو تيار الغاز أو قد يكون مغلولاً . المسائل قد ينساب لأعلى خلال الوعاء (طريقة الانسياب لأعلى Upflow mode) أو تحت (Downflow) . بعض المفاعلات ذات الحشوة الثابتة تحتوي على كربين حبيبي منشط كمادة مألئة . لقد استخدمت هذه النظم للمعالجة على مستوى الحقل للماء المحتوي على مبيدات الحشائش أنزولين وسيمازين بعد الحقن باللقاح الخاص بسلالات رودوكوكس وأسينيو باكترا ذات المقدرة على هذه المبيدات (Feakin et al. 1995) وكذلك الأتھيرال اللا هوألي لمركب ١,١,١- تريكلورواتيان (De Best et al., 1997) .



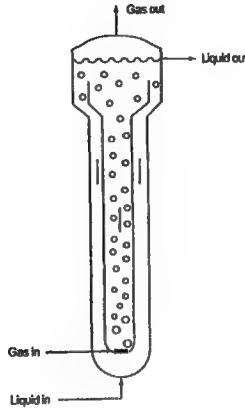
شكل (٨ أ) : مفاعل الحشوة الثابتة الذي يعمل في نظام الانسياب لأعلى (مأخوذ من Amenante , 1993) .

من أكثر المفاعلات التي استخدمت على نطاق واسع لهذه السوائل المحتوية على الكيمياءات المخلفة مفاعل الحشوة السائلي Fluidized - bed reactor . البكتريا أصبحت مرتبطة وغير متحركة على بعض الجسيمات داخل الوعاء وهذه الجسيمات تعلق (أو تجعل سائلة) بواسطة الخلط المستمر أو تدوير السائل في المفاعل . الجسيمات قد تكون كربون منشط أو رمل أو راتنج مخلق أو بلاستيك مماسي أو شبكة من الصلب الذي لا يصدأ . في بعض الحالات فإنه يمكن عمل السائلية Fluidization بواسطة الغاز أو خليط من المحلول المائي والغاز . الحشوة السائلة لا تتعرض للانسداد الميكانيكي بواسطة الكتلة الحيوية الكبيرة التي تظهر في الحشوات المثبتة . مفاعلات الحشوة السائلية استخدمت على نطاق متوسط لمعالجة المياه الأرضية المحتوية على PAH's , BTEX (Leahy et al . 1997) والعوادم من الموقع السابق لمصنع إنتاج الغاز وفي كلتا الحالتين تم إزالة أكثر من ٩٩% من المركبات المستهدفة . أظهر التقييم على مستوى المعمل جنوى هذه الاقترابات لتحطيم ١ - نافتيل أمين (Ro et al., 1997) والكلوروفينولات الحشوات أو المرافد السائلية درست كذلك مع المعالجة اللا هوائية لمركب PCP والفينولات (Suidan et al. 1996) .

مفاعلات اللوط المتعاقبة تعتبر أسهل بعض الاقترابات في المعالجة الحيوية . في بداية العمليات التي تتضمن هذه النظم فإن المفاعل الذي يحتوى على مخلوط متاقل من الكائنات الدقيقة يملأ بالسائل الملوث ويسمح للانتهيار الحيوى بالحدوث والتقدم . عندما يتأكد من أن الانتهيار يتقدم بشكل كافى يسمح للكتلة الحيوية بالاستقرار ويزال السائل المعامل ويدخل كمية إضافية من الماء الملوث لبدأ دورة جديدة . قد تحتاج لتهوية المفاعل وتقليبه أو كلاهما معا خلال فترة المعاملة . مفاعلات اللوطات المتتابعة Sequencing batch reactors درست باستفاضة للوقوف على كفاءتها فى معالجة مركب تتراكلورواثيلين (PCE) كما استخدمت فى تحطيم BTEX وغيره من مكونات وقود الطائرات الذى وجد فى المياه الأرضية (Yocum et al.1995).

فى مفاعل عمود الفقاعات Bubble column reactor يتم دفع الهواء أو بعض الغازات الأخرى خلال السائل ولا يزود المفاعل بأى وسيلة للتقليب للدافع بوضع عند قاع السوءاء بما يسمح بفقاعات الغاز بالمرور خلال العمود الأسمى للسائل . لقد استخدم هذا النظام فى التقييم على مستوى المعمل وأظهر كفاءة فى انهيار حامض الميانوريك بواسطة سائلة من البسيثيوموناس المدمصة على معدن الطين وهم التولوين بواسطة بسيثيوموناس بوتيدا غير المتحرك على جسيمات السيليت .

مفاعل التموين الجوى Airlift reactor يستخدم نظام ضخ بالغاز أو الهواء للخلط . فى التصميم العادى يكون المفاعل عبارة عن أسطوانة عميقة بوضع فيها أنبوب اسطوانى راسى . هذه الأنبوبة المفتوحة من الطرفين توضع يمينا أعلى المكان الذى يضح فيه الهواء داخل المفاعل . فقاعات الهواء فى تيار الهواء تمر خلال السائل فى الأنبوب المركزى وتهرب عند القمة . هذا فإن حركة الهواء تحدث حركة السائل لأعلى فى الأنبوب المركزى مما يؤدى إلى الإسياب السائل فى جزء السائل خارج هذا الأنبوب كما فى الشكل (٨-٩) . مفاعل التموين الجوى الفلاب Airlift loop reactor تحور من مفاعل التموين الجوى حيث تستخدم فيه مضخة للتقليب الميكانيكى لإعادة تدوير السائل أسرع عما هو الحال مع المعدل الذى يدخل إلى السائل الملوث إلى المفاعل . مفاعل التموين الجوى المحتوى على بكتريا رودوكوكس رونسورس ، هينوميكروبيوم تم تقييمها لمعرفة كفاءتها فى هدم الملوث دايكلوروميثان ، ٢ - بروبانول ، الميثانول المستخدمة كمذيبات فى شرائح الطلاء .



شكل (٨-٩) : مفاعل التخمين الجوى (Armenane , 1995) .

حقن المفاعلات الحيوية بنوع واحد من البكتيريا أو مخلوط معروف من الأنواع أو مزعة مختلطة من الأمور الشائعة عمليا . هذا ناجح أيضا في هذه النظم المهندسة وراثيا الذى يكون فيها التصميم في صالح الكائنات الدقيقة في المسائل وفي العادة تكون عبارة عن خلطة جيدة . هذا يتعارض بشكل ملحوظ مع المخرج السالب أو محل التساؤل لحقن اللقاح / الاثراء أو الزيادة للمعالجة الحيوية في نفس الموقع In situ مع المعالجة في نفس موضع التلوث للأراضى والرواسب الملوثة فإن العوامل التى تحدد نمو البكتيريا أو الفطر غير معروفة أو نادرة المعرفة . وجود الوسيط العضوى (الملوث المستهدف) يتغلب على عامل واحد وإضافة النيتروجين والفوسفور والأكسجين تتغلب على هذه المحدوديات (إذا كانت ذات صلة وثيقة) ولكن نقص الحركة وامتصاص الخلايا والحساسية للمفترسات والطفيليات من البروتوزوا والحساسية الميكروبية للتوكسينات قد تحد من نجاح الحقن في نفس موقع المعالجة الحيوية . في المفاعل الحيوى على العكس فإن العديد من

هذه العوامل المحددة لا توجد أو يمكن التغلب عليها وإذا لم يكن يتم تحويل نظام المعاملة (التسى لا يسهل إجرائها فى المعاملات فى نفس الموقع كما أنها تكون باهظة للتكاليف) لإيقاف أو عبور هذه المحدودية. لقد ظهرت نجاحات فى المعاملة بعد الحقن مع العمود المملوء بالفحم الحبيبي المنشط مع حجم ١٠ م^٣ لمعاملة الماء الأرضى الملوث بمركب ٢٠١ - دايكلوروايثان ، والمرشح الحيوى الذى صمم لهم دايثيل سلفيد وقد استخدم مفاعل ثابت ٢٠٠٠ لتر لهم للدينوسيب كما استخدم المفاعل الحيوى للروبة فى المعمل لهم مركب PCP (Otte et al., 1994) .

المرشحات الحيوية Bifilters

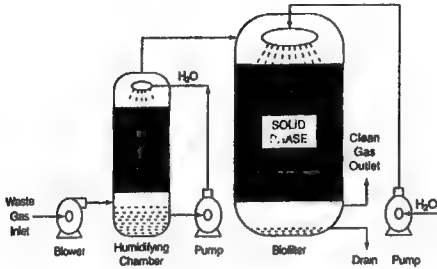
تستخدم الكائنات الدقيقة كذلك لتحطيم أنواع عديد من المركبات المتطايرة . فى هذه التكنولوجيا يسمح للكائنات الدقيقة بالنمو على بعض المواد المدعمة الصلبة وتيار الغاز الذى يحتوى على الجزئيات غير المرغوبة تمر خلال المادة المدعمة الصلبة . الفعل الميكروبيى الناتج يؤدي إلى تحطيم الملوثات . هذه العملية التى يطلق عليها الترشيع الحيوى Biofiltration شائعة فى ألمانيا وهولندا واليابان وقليل من البلدان الأخرى . مفاعل الحشوة الرقيقة والتى يتم فيه تثبيت البكتريا على العمود وقد تصمم للمركبات المتطايرة مع المركب الكيميائى المطلوب هدمه (أو المطلوب تنظيفه Scrubbed) والذى يمر خلال ويذوب فى المحلول . لقد ما فإن المنظفات الحيوية Bioscrubbers تشابه المرشحات الحيوية Biofilters وفيها يمر الأكسجين والغازات بداية فى وحدة تذوب فيها المواد المتطايرة فى الماء وحينئذ يدخل المحلول فى النظام وفى العادة نظام الحماة المنشط الذى فيه تنهار المركبات العضوية بواسطة الكائنات الدقيقة المنتشرة فى الوسط المائى . نظم المعاملة هذه جاذبة بسبب الطاقة القليلة المطلوبة والتكلفة القليلة نسبيا وبساطة التشغيل والمقدرة المستمرة على تحطيم المركبات مع التركيزات الواطئة .

الوسط الصلب فى المرشح الحيوى قد يكون تربة ، مادة عضوية كمبوست ، مسحوق القش ، شرائح القلف ، كربون منشط ، جسيمات طين أرض دياتومية أو زجاج مسامى . التربة والكمبوست من الأوساط الصلبة الشائعة وأن المركبات العضوية المتطايرة التى تمر خلال التربة أو الكمبوست تمص أولا بواسطة الوسط الصلب والذى يجب أن يظل رطبا لصيانة النشاط الحيوى وعندئذ يحدث تمثيل للجزء المدمص بواسطة فيلم الكائنات الدقيقة الممسوكة على الوسط الصلب . المرشح الحيوى البسيط الفعال حيث يوضع مرقد من التربة على قمة نظام الأنابيب التى خلالها تمر المواد المتطايرة .

عدد كبير من المركبات المتطايرة تنهار فى المرشحات الحيوية مثل النفثالين والأمفيتون والبروبونالدهيد ومركبات الكبريت المتطايرة والسولولين والبنزين والدايكلوروميثان والفينيل كلوريد . لقد حدث اهتمام كبير بالمركبات المتطايرة ذات الرائحة السفاضة وقد تم تصميم عدد من النظم لإزالة كبريتيد الايدروجين H₂S ويقول

الميثان والدايميثيل دايسلفيد (Shoda , 1991) وثاني أكسيد الكبريت SO_2 والدايميثيل سلفيد . من بين الملوثات العضوية فإن الهواء العادم الذى يحتوى على مكونات BTEX يمكن أن يعامل لتحطيم المركبات العطرية فى وسط البخار عن طريق مرور الهواء خلال التربة . هذا الاقتراب واعد لتحطيم المركبات العضوية المتطايرة عندما تعامل المياه الأرضية الملوثة بالجازولين بواسطة الهواء أو عندما تستخدم طريقة تهوية التربة لإزالة المتطايرات من طبقة الفلاوز . هناك معاملات بديلة لإزالة المواد المتطايرة مثل الحرق أو الانمصاص بواسطة كربون النشط وهى مكلفة (Fanter et al., 1989) . البروبان و ن - أيزوبروثان تنهار بسهولة عندما تتعرض للكائنات الدقيقة التى توجد فى التربة كما هو الحال مع المواد العضوية المتطايرة التى توجد فى الأبخرة المنبعثة من جازولين الطائرات ، وأول أكسيد الكربون (Frye et al., 1992) . الأمونيا والأسفترات والأمينات يمكن أن تزال كذلك بواسطة استخدام المرشحات الحيوية . لقد استخدمت المرشحات الحيوية لخفض انبعاثات المواد المتطايرة من مصانع معالجة مياه الصرف ومصانع الكميوسست . بالإضافة إلى ذلك فقد استخدمت هذه العمليات فى الأساسات الحديدية وفى المصانع التى تقوم بتصنيع الكيماويات ومصانع تجهيز الأسماك ومصانع إعطاء النكهة والمعطرات ومجازر الحيوانات ومصانع تجهيز الدخان أو للتوباكو .

التصميم المفاهيمى للمرشح الحيوى موضح فى الشكل (٨-٩) . هذه الوحدة يجب أن تحتوى على مغذيات غير عضوية مناسبة وبعض وسائل منع الحموضة للأهمية . الوسط الصلب يجب أن يكون ذات مساحة سطح كبيرة لتعظيم ومعايرة امتصاص المركبات المطلوب معالجتها والسماح لتكوين كتلة حيوية كبيرة. يجب أن تكون ذات مسامية عالية كذلك وتظل محتفظة بالرطوبة . الحقن غير ضرورى فى الغالب بسبب أن الدعامة الصلبة (مثل الكميوسست أو التربة) قد تكون نشيطة بما فيه الكفاية من حيث نشاط الكائنات الدقيقة أو أن أحد أنواع الكائنات ينمو ويتطور سريعاً لإنتاج كتلة حيوية كبيرة ولكن الوسط الصلب قد يحقن مع الحماة المنشطة أو المزرعة المختلطة من الكائنات أو أحياناً بنوع واحد إذا لم يستخدم المركب بواسطة الأنواع العديدة المختلفة وإذا كانت مرحلة الأكلمة طويلة أو إذا كان الوسط الصلب فقير بطبيعته فى الكائنات الدقيقة (كما فى الكربون المحبب المنشط أو التربة الدياتومية) . قد تبرز صعوبات بسبب خفض درجة الحموضة والتى تميز بعض التحولات الميكروبية أو بسبب أن الكتلة الحيوية سوف تسد مسام الوسط الصلب .



شكل (٨-٩) : تصميم المرشح الحيوى التقليدى (Wani et al. 1997) .

استخدام الترشيح الحيوى لمعالجة المواد المتطايرة فى التربة ترتبط فى الغالب مع تفرغ ابتدائى أو طريقة استخلاص البخار لتحريك المركبات من التربة إلى المرشح الحيوى . لقد استخدمت هذه النظم فى الحل للمعالجة الحيوية للمواقع الملوثة بالجازولين المنسرب من خزانات التخزين تحت الأرض مع المرشحات الحيوية التى تحتوى على قشور قلف الصنوبر أو مخلوط من التربة والدياتومية والسماد الكمبوست أو المواقع التى تحتوى على غازات خارجة من العمليات البترولية ومعدات الانهيار مع فلتر حيوى يحتوى على البيتموس . التقييم على مستوى المصنع أوضح كذلك كفاءة هدم BETX وغيرها من مكونات أبخرة الجازولين مع المرشح الحيوى الذى يحتوى على الكمبوست أو مرشح حيوى يحتوى على كريات السيليت وكحولات الميثيل والاثيل و ن - بروبيل مع المرشح الحيوى الذى يحتوى على البيتموس . لقد اقترحت عدة اتجاهات بناء على الاختبارات المعملية . هذه تتضمن استخدام الأغشية اللبغية المجوفة ذات المسامية الرقيقة لهند التولوين وإزالة الأمونيا مع مرشح حيوى يحتوى على بكتريا النترة ذاتية التغذية .

المرشحات الحيوية أو المنظفات أو الصلادات الحيوية Bioscrubbers يمكن أن تشمل كذلك لهم المركبات الكلورينية المتطايرة . لذلك فإن ٩٨% من دايكلوروميثان تمت إزالتها مع المرشح الحيوى المزود بالكبوست كوسط صلب (Ergas et al., 1994) . قد يكون ومفعول بواسطة الكائنات الدقيقة التي تجرى تمثيلاً تصادفياً للملوثات . كمثال فى النظام الذى تمر غازات الميثان أو البروبيل من خلال عمود به المادة الصلبة فوق الماء Aquifer . نشر أو تغطية سائل يحتوى على TCE أو ١,١,١ - ترايكلوروايثان أدى إلى حدوث تمثيل تصادفى لها بواسطة مجاميع الكائنات الدقيقة الغامية على الميثان أو البروبان (Wilson et al. 1987) . لقد حدث نوع مشابه من الانهيار لمركب TCE مع التربة الطينية كوسط صلب . المرشحات الحيوية التى تحتوى على كربون منشط وتزود بالفينول وجدت قدرة كذلك على تحطيم جميع مركبات TCE و PCE فى تيارات الغاز (Kim , 1997) . مركبات دايكلوروميثان والفينيل كلوريد فى تيار الغاز يمكن أن تمثل ومعظم المركبات تتحطم فى مرشحات المرقد الرقيق المحقون بالميكوبكتريوم أو هينوميكربيوم على التوالي .

لقد تم تصميم المرشحات الرقيقة لمعالجة تيارات الغاز . من الناحية التقليدية فإن الهواء الذى يحتوى المركبات ذات الاهتمام يدخل أو يضخ فى الماء والتى تم تعريضها بإضافة المغذيات غير العضوية ومن الممكن حقنها بالقاحات المناسبة ثم ترش هذه السوائل أو يسمح لها بتكوين طبقة رقيقة فوق الوسط الصلب والذى يتطور عليه الفيلم الحيوى . لقد استخدمت هذه المرشحات لهذه التولوين والميثيل ائيل كيتون والأمينات والميركابتانات والمركبات العضوية الأخرى .

التمثيل المرافق أو التصادفى Cometabolism

لقد تم تصميم نظم عديدة لمعالجة المركبات حيويًا والتي تحول بواسطة الكائنات الدقيقة التى تقوم بالتمثيل التصادفى . هذه التكنولوجيا تتطلب كربون ومصدر للطاقة حتى تصبح الكائنات الحية قادرة على التمثيل المرافق للملوث المستهدف . لقد كان مركب TCE المركب الذى لاقى الكثير من الاهتمام وقد طورت طرق ووسائل للمعالجة الحيوية الهوائية فى الحقل باستخدام الفينول والتولوين والميثان أو الميثانول كمصادر للكربون والطاقة اللازمة للبكتيريا . فى بعض الحالات يتم حقن الفينول أو التولوين وكذلك الأكسجين فى الماء الأرضى كما أن مركب TCE ومركب سيس - ٢,١ - دايكلوروايثيلين تمثل بشكل مكثف . أظهر نظام كامل للمعالجة فى نفس الموقع يحتوى خنادق الحقن والاستخلاص بالتبادل أن حوالي ١٠% من TCE فى الماء الأرضى حدث لها تمثيل تصادفى كل شهر بعد إدخال الميثانول . لقد انهار TCE فى الماء الأرضى بشكل مكثف فى نطاق تجريبي استخدمت فيه البكتريا التى تتغذى على الميثان وقد تم حقن الميثان والفوسفات على عمق ٢٧ متر فى الطبقة المائية الصلبة الملوثة وقد حدث خفض كبير فى

مستوى TCE الابتدائي ولكنه ازداد ببطء حتى المستويات الأصلية (Duba et al. (1996).

أظهرت التجارب على المستوى الصغير جدوى المعالجة الحيوية من خلال التمثيل التصادفي لمركب TCE . أحد النظم يعتمد على مفاعل التخمين الجوي الذي فيه يتم إدخال الغازات التي تحتوي على TCE في مفاعل فوق الأرض ومن ٩٠ - ٩٥% من TCE في المرحلة الغازية يتحطم على الفينول الذي يعمل كمصدر للكربون والطاقة . المرشح الحيوي ذات الفشاء تم تقييمه حيث يمر فيها الهواء الملوث بمركب TCE خلال ألياف مجوفة دقيقة المسام للمرشح الحيوي مع التولوين الذي يعمل كمصدر للكربون والطاقة . مفاعلات الحشوة المثبت المزود بعدد من المصادر المختلفة من الكربون والطاقة أدت إلى تحول TCE إلى سيس - ٢,١ - دايكلوروإيثيلين وقد اقترح مفا حيوي يحتوي على *Methylocystix sp.* وهي البكتيريا المؤكسدة للميثان وغير المتحركة في الجينات الكالمسيوم . الأعمدة التي تحتوي على الكربون المنشط المحبب المستعمرة بواسطة البكتيريا المؤكسدة للفينول وتغذى بمحلول يحتوي الفينول والمواد المغذية غير العضوية وجد أنها تحطم TCE و PCE وهذه المفاعلات الحيوية مفيدة لمعالجة الغازات المحتوية على TCE و PCE التي تنفرد عندما يتعرض الماء الأرضي لتلوث أو عندما تعامل التربة بواسطة اختبار البخار (Tim , 1997) .

لقد تمت دراسة تكنولوجيات المعالجة الحيوية للعديد من المركبات الأخرى التي يحدث لها تمثيل تصادفي. كمثال المفاعل الحشوي المثبت اللا هوائي المزود بالاسيتات انصح أنه يعضد تحول ١,١,١ - تريكلوروإيثان إلى ١,١ - دايكلوروإيثان والكلوروإيثان بواسطة البكتيريا التي تنفذي على الميثان ومفاعل الروبة المزود بشارب الذرة حيث وجد مفيداً في التحول عن طريق التمثيل التصادفي لمركب RDX (Young et al., 1997) . الددت يمثل تصادفياً لا هوائياً ولكن نواتج التحول تمثل بالبكتيريا الهوائية . هذه الأثرية تمثل أساس الطريقة التي اقترحت لانهيار الددت . نظام نوى الكائنات الدقيقة يتم بواسطة بكتيريا انتيروباكتز كولاكا التي تنفذ الددت كلورته لا هوائياً وتكون ٤,٤ - دايكلورودايفينيل ميثان حيث تنمو على وتخمّر اللاكتوز وسلالة *Alcaligenes* التي تنمو هوائياً على مركب دايفينيل ميثان ولكنها تحدث تمثيل تصادفي لمركب ٤,٤ - دايكلورودايفينيل ميثان . عندما تسكن البكتيريا في الكالمسيوم الجينات فإن نوعي البكتيريا يصبحان قادرين على إجراء الخطوتان في مفاعل واحد .

العمليات اللا هوائية Anaerobic processes

تقريباً جميع عمليات المعالجة الحيوية المستخدمة عملياً ذات طبيعة هوائية . هذا ولو أن معظم البحوث المبكرة عن تدهور البنزين والتولوين والاثيل بنزين و PAH's تناولت

التمثيل في وجود الكائنات الهوائية والعديد من هذه المركبات تنهار في غياب الأكسجين وفي الغالب عندما توجد النترات والسلفات والأكسجين أو أيون الحديدوز كبديل وكمستقبل للالكترونات من المركبات في تيار مياه الصرف . الأسباب عديدة مثل :

أ - المركب المنفرد محل الاهتمام قد يكون في الأصل غير قابل للانهيار .

ب - تيار الصرف يحتوي على عدد من المواد العضوية بعضها لا يسهل انهياره حيويًا .

ج - المادة الفردية أو مخلوط المركبات قابل للانهيار الحيوي ولكن التركيزات عالية بما فيه الكفاية مما يحدث تثبيط لأنواع الكائنات الدقيقة ذات المقدرة على القيام بتمثيل هذه المواد .

د - المنتج العضوي يتراكم لأنه لا يحدث له تمثيل لاحق بواسطة الكائنات الموجودة، وجود هذه الصعوبات هو الأساس لعدد من التكنولوجيات التي تدمج المعالجة غير الحيوية مع الانهيار الحيوي . الخطوة اللا حيوية تأتي في البداية عادة وليس دائماً .

المرحلة اللا حيوية قد تتضمن المعالجة بالأوزون أو فوق أكسيد الأيدروجين أو الأشعة فوق البنفسجية أو ضوء الشمس أو الجوهر الكاشف فينتون (أملاح الحديد مع فوق أكسيد الأيدروجين) . تقليدياً فإن هذا الاقتراب يستخدم مع مياه الصرف من المصانع أو الماء الأرضي الملوث ولكن بعض الاختبارات أجريت مع التربة . تقريباً جميع المعلومات تأتي من الدراسات المعملية .

المفاهيم عن هذه الاقترابات وأساس الاهتمام بها تعكس الأربعة أسباب المذكورة أعلاه . إذا كان المركب في الأصل غير قابل للانهيار الحيوي فإنه يتحول لا حيويًا إلى منتج يمكن أن يحدث له تمثيل . هذا هو أساس الدراسات على المركبات ذات الأوزان الجزيئية القليلة التي لا تمثل بمعدلات كبيرة أو لا تمثل على الإطلاق وكذلك البوليمرات والعديد منها في صورة جزيئات عملاقة لا يمكن أن تتحول حيويًا . إذا كان تيار العادم يحتوي على مكونات قابلة للانهيار الحيوي وقليلة الاستخدام أو غير قابلة للتطبيق فإن تركيزات المكونات المقاومة أو العنيدة قد تكون عالية بما فيه الكفاية لدرجة يصبح معها المعالجة الحيوية تكنولوجيا غير مقبولة . بالإضافة إلى ذلك نتساءل هل بعض المعاملات الكيميائية أو الانمصاص مطلوب لتيار المخلفات عديدة المكونات فإن الدرجة الكبيرة من الانهيار الحيوي سوف تقلل من تكلفة المعاملة المتتالية و / أو زيادة حياة مادة الانمصاص إذا كان العادم الابتدائي سام فإن المعاملة اللا حيوية قد تقلل من السمية لحد ما مما يجعل من المعالجة الحيوية ذات جدوى . في النهاية إذا كان المنتج العضوي يتراكم فإنه يجب التخلص من أو دمه بطريقة ما مما يزيد من تكاليف المعاملة .

الاقترب الشائع يتضمن المعاملة الأولية بالأوزون . لقد استخدم هذا المؤكد القوى لهدم الأترالين في معاملة عوائد المبيد في التقييم على مستوى التجريب والمعمل . عملية الأوزون Ozonation تحول المبيد إلى كلوروداي أمينو - إس - ترايازين وبعد ذلك تقوم *Klebsiella terrigena* بهدم ذلك المركب الوسطى إلى ثنائي أكسيد الكربون . المعاملة المشبعة بالأوزون أظهرت جدوى في المرحلة الابتدائية المعاملة لعدد من المركبات بطيئة الانهيار أو غير القابلة للانهيار الكلورينية وكذلك البنزينات المحتوية على النيترو والفينولات والتشبع بالأشعة فوق البنفسجية قبل الانهيار الحيوى تعتبر طريقة لهدم العديد من أقران PCB فى المحلول وغيرها من المركبات . ضوء الشمس مع مادة محفزة يستخدم فى المرحلة الأولى قبل الانهيار الحيوى لمركب PCP وغيره من الكلوروفينولات، على نفس المنوال فإن استخدم هذا ولو أن تكنولوجيا المعالجة الحيوية المهندسة لا تعتمد بشكل مكثف على مستقبلات الاكترون بخلاف الأكسجين كأساس للعمليات المستحكم فيها . أصبح من الواضح الآن أن البكتريا غير الهوائية قادرة على تحفيز العديد من التفاعلات وتحطيم العديد من المركبات المقاومة للميكروبات الهوائية . كمثال الأرض الملوثة بمبيد دينوسيب ثم تحطيم المبيد خلال ١٠ - ١٥ يوم فى مفاعلات لا هوائية مسعة ٦٠٠٠ لتر تحتوى على ٢٠٠٠ كجم من التربة تقريبا مع إضافات النشا والفوسفات و ٢٠٠٠ لتر ماء (Roberts et al., 1993) .

فى السنوات الأخيرة حدث اهتمام خاص للجزيئات الكلورينية ليس بسبب سميتها فقط ولكن بسبب ثباتها فى البيئات الملوثة كذلك . الكائنات الدقيقة اللا هوائية تستطيع نزع الكلورين بالاختزال من الجزيئات الكلورينية الثابتة والتي نادرا ما تهاجم بالبكتريا الهوائية. لقد تأكد حدوث فقد كلورة بسيط فى مفاعل الحشو السائلى اللا هوائى المقترح والمحتوى على الفحم المنشط المحبب لهدم ٢ - كلوروفينول الموجود فى الماء العادم من الصناعة (Suidan et al., 1996) . المركبات ذات محتوى الكلورين العالى PCP's ورابع كلوريد الكربون و PCE والعديد من المنتجات الكلورينية الأخرى والبعض منها محدود الوجود والشبات تحول إلى مركبات أفضل بواسطة الميكروبات الهوائية لأن التحولات الهوائية للجزيئات التى تحتوى على كلورين أقل تحدث أسرع فى أغلب الأحوال . كمثال فقد الكلورة الابتدائى لا هوائى لمركب PCE فى الماء الأرضى وبخار التربة المرتبط مع حقن الميثانول متبوعا بالتمثيل الهوائى للدايكوروثايلين وغيرها من المنتجات التى تكونت. مثال آخر ما يحدث مع مفاعل الفيلم الحيوى ذات المرحلتين اللا هوائية - الهوائية ولذى اقترح لمعالجة الماء الأرضى والصرف الصناعى المحتوى على جزيئات عالية الكلورين . فى المرحلة اللا هوائية فإن المزرعة المختلطة تقوم باختزال TCE ونزع الكلور منه وكذلك الكلوروفورم وهكساكلورو بنزين فى وجود الأسيتات لإنتاج المنتجات فاقدة الكلور جزئيا . هذه المنتجات الأقل كلورينية تدخل عندئذ فى مفاعل هوائى وفى النهاية يتم تحويل

أكثر من ٩٢% من الوسائط الثلاثة إلى منتجات غير متطايرة وثاني أكسيد الكربون - أظهرت دراسة معملية أن TCE يمثل تصادفيا ولا هوائيا إلى سيس ٢,١ - دايكلورواثيلين فى وجود الأسيتات وهذا الدايكلورواثيلين ينهار حينئذ فى وجود الأكسجين . فى دراسة أخرى فى المعمل ثبت أن تركيز PCB ينخفض بمقدار ٧% فى روبة التربة التى تتعرض أولا لفطر وفى اللا هوائية ثم الهوائية (Euans et al., 1996) . المركبات الهالوجينية التى تحتوى على ذرة كربون واحدة تتحول بشكل كامل تقريبا لا هوائيا بعد حدوث اختزال المسلفات فى مفاعل عمود الغليظ الحيوى المحتوى بالكائنات الدقيقة الخاصة بالمجارى مما أدى إلى اقتراح طريق ممكن لتحفيز التحول (Cobb and Bourser , 1991) .

إمكانية استخدام نظام التتابع لا هوائى - هوائى للمعالجة الحيوية للتربة الملوثة بمفرق TNT جذبت كثير من الانتباه . الاقترابات تتضمن وضع التربة فى طبقات وتنطيتها أو تفريقها مع مواد نباتية لخلق وسط لا هوائى حيث الكائنات الهوائية تقوم باستهلاك الأكسجين ، واستخدام الكمبوست المكمور فى الماء فى المرحلة الابتدائية وإضافة وسائط عضوية بسيطة فى المرحلة الابتدائية . بالإضافة إلى ذلك فإن صبغات الأزو وعوامل عمليات التبييض وصناعة المنسوجات تتعرض لمعاملة متتابعة من الكائنات اللا هوائية ثم الهوائية (Field et al., 1995) .

المعاملة الميكروبية واللاميكروبية المشتركة Combined treatment

التكنولوجيا التى تعتمد حصريا على المعالجة الحيوية تغشل فى الغالب فى تحقيق تحطيم فعال ومكثف للملوثات العضوية فرديا أو واحد أو العديد من مخلوط . على نفس المنوال فإن استخدام الجوهر الكشاف فينتون كخطوة أولى فى المعاملة التى اقترحت لعدد من الجزئيات الكلورينية (Koyama et al. 1994) .

فى بعض الحالات تكون المرحلة الابتدائية هى الانهيار الحيوى والثانية اقتراب المعالجة اللا حيوية . الخطوة الأولى غير مكلفة نسبيا لخفض كمية المادة محل التحطم فى المرحلة الثانية . كمثال فإنه بعد أن تقوم البكتريا الهوائية بتمثيل ترابفلوروميثيل بنزوات فإن ناتج التحطم المقاوم يحدث له هدم متتابع بالتعرض للسائل لضوء الشمس . هذا الاقتراب ثنائى المراحل تم تقييمه فى المعمل مع الميكروكوزم المحتوى على عينات التربة والبيانات أدت إلى اقتراح أن ٥٠% من PAH's التى تبقى بعد المعالجة الحيوية تزال بواسطة جوهر فينتون .

التحولات الإنزيمية Enzymatic conversions

لقد اقترحت طرق لاستخدام تجهيزات الإنزيم لتحطيم الملوثات الفردية أو الكيمياتيات السامة . بعض الإنزيمات تكون ثابتة لحد ما خلال التخزين ومن ثم يمكن أن يستخدم فى حالات الطوارئ استجابة للانسكاب حيث أن المواد المحفزة قد تكون ميسرة على الفور

في صورة نشطة . لقد اقترح إمكانية استخدامها لمعالجة التربة وتخليصها من الملوثات أو المبيدات غير المرغوبة أو الساموم الأخرى . قد تكون مفيدة كذلك في تحول بعض الملوثات الثابتة إلى منتجات غير ضارة . كلا الإنزيمات ذاتية وغير المنحركة يمكن ان تستخدم لهذه الأغراض ، ولكن معظم البحوث ركزت على الإنزيمات غير المتحركة Immobilized .

الإنزيم الجامد على زجاج مسامي أو سليكا مسامية وجد أنه يفوم بالتحليل المائي لعدد من المبيدات الحشرية الفوسفورية العضوية في المحلول وكذلك فإن إنزيم فوسفوترى استريز من ايشيرشيا كولاي كان جامداً على غشاء نيلون أو مسحوق أو أنبوب . لقد اقترح أن كلا الإنزيمية تعتبر كوسائل لهمم وفقد سمية المبيدات . الإنزيم المبنى على الأساس الرغوي يقوم بالتحلل المائي لعدد من المركبات الفوسفورية العضوية استخدمت كوسائل عصبية في الحرب الكيميائية وقد اقترحت كوسائل تستخدم في الحقل للتخلص من التلوث . على نفس المنوال فإن إنزيم الفوسفوترى استريز في رغو البولي يوريثان التي تتميز بصفات تخزين جيدة اقترحت كوسيلة أو طريقة لهمم المواد الفوسفورية العضوية العصبية (Legeune et al., 1997) . الإنزيمات تضاف للتربة كذلك حيث تكمص على مواد خاصة وقد اقترح أن هذا المنص يمكن أن يستخدم من ضمن وسائل التحلل المائي للمبيدات الحشرية مثل الديازينون . في الحقيقة إضافة الباراثيون هيدروكسيد للتربة يحول أكثر من ٩٠% من الديازينون بمعدل ١ جم / كجم إلى منتجات غير سامة في ٤ ساعات . لقد اقترح كذلك أن المركبات العطرية السامة في الماء قد تصبح غير ضارة عند تحولها إلى منتجات أقل ذوبانية وأعلى في الوزن الجزيئي كما يحدث مع إضافة البيروكسيد وفوق أكسيد الأيدروجين أو باستخدام التناثر لتحويل ٤,٢ - دايكلوروفينول وحدات محسودة غير ذائبة في الماء والتي لا تتسرب خلال التربة . البيروكسيد الجامد على الماجنيكية اقترح كوسيلة لإزالة جميع أنواع الكلورفينولات من المحلول (Tatsumi et al. 1996) . التكنولوجيا العملية المبنية على أساس هذه الاقتربات يجب أن تستغل .

REFERENCES

- Adams, C.D., Cozzens. R.a., and Kim, b.J., Water, Res. 31, 2655-2663 (1997).
- Aronstein. B.N. and Alexander. M., Environ. Toxicol. Chem., 11, 1227-1233 (1992).

- Banerjee, D.K., Fedorak, P.M., Hashimoto, A., Maslrvah, J.H., Pickard, M.A., and Gray, M.R., *Appl. Microbial Biotechnol.* 43, 521-528 (1995).
- Beunink, J., and Rehm H.J., *Appl. Microbial. Biotechnol.* 29, 72-80 (1988).
- Caldwell, S.R., and Raushel, F.M., *Appl. Biochem. Biotechnol.* 31, 59-73 (1991).
- Cheng, T.C., and Calomiris, J.J., *Enz. Microb. Technol.* 18, 597-601 (1996).
- Compeau, G.C., Mahaffey, W.D., and Patras, L., in "Environmental Biotechnology for Waste Treatment" (G.S. Saylor, R. Fox, and J.W. Blackburn, eds.), pp. 91-109. Plenum Press, New York, 1991.
- Dasu, B.N., and Sublette, K.L., *Biotechnol. Bioeng.* 34, 405-409 (1989).
- de Best, J.H., Jongerna, H., Weijling, A., Doddema, H.J., Janssen, D.B., and Harder, W., *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 48, 417-423 (1997).
- Diks, R.M.M., and Ottengraf, S.P.P., *Bioprocess Eng.* 6, 93-99 (1991).
- Ensley, B.D., and Kurisko, P.R., *Appl. Environ. Microbial.* 60, 285-290 (1994).
- Ergas, S.J., and McGrath, M.S., *J. Environ. Eng.* 123, 593-598 (1997).
- Ernst, C., and Reham, H.J., *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 43, 150-155 (1995).
- Feakin, S.J., Gubbins, B., McGhee, I., Shaw, L.J., and Burns, R.G., *Water Res.* 29, 1681-1688 (1995).
- Frye, R.J., Welsh, D., Berry, T.M., Stevenson, B.A., and McCallum, T., *Soil Biol. Biochem.* 24, 607-612 (1992).
- Gerritse, J., Renard, V., Visser, J., and Gottschal, J.C., *Appl. Microbial. Biotechnol.* 43, 920-928 (1995).
- Guillet, J.E., Regulski, I.W., and McAnney, T.b., *Environ. Sci. technol.* 8, 923-925 (1974).
- Hallas, L.E., Adams, W.J., and Heitkamp, M.A., *Appl. Environ. Microbial.* 58, 1215-1219 (1992).
- Hartmans, S., de Bont, J.A.M., Tramper, J., and Luyben, K.C.A.M., *Biotechnol. Lett.* 7, 383-388 (1985).

- Hwang, J.S., and Chang, H.N., *Biotechnol. Bioeng.* 34, 380-386 (1989).
- Jutras, E.M., Smart, C.M., Rupert, R., Pepper, I.L., and Miller, R.M., *biodegradation* 8, 31-42 (1997).
- Kampbell, D.H., and Wilson, J.T., *J. Hazard. Mater.* 28, 75-80 (1991).
- Kim, J.O., *Bioprocess Eng.* 16, 331-337 (1997).
- Koyama, O., Kamagata, Y., and Nakamura, K., *Water Res.* 28, 895-899 (1994).
- Leahy, M.C., Ahreins, B.W., Blazicek, T.L., and Maybach, G.B., in "In Situ and On-Site bioremediation Fourth Symposium," Vol. 3, pp. 463-468 (1992).
- Lee, S.H., and Carberry, J.B., *Water Environ. Res.* 64, 682-690 (1992).
- Livingston, A.G., and Willacy, A., *appl. Microbial. Biotechnol.* 35, 551-557 (1991).
- Loehr, R.C., and Webster, M.T., in "Environmentally Acceptable Endpoints in Soil" (D.G. Linz and D.V. Nakles, eds.), pp. 137-386. American Academy of Environmental Engineers, Annapolis, MD, 1997.
- Mohn, W.W., and Tiedje, J. M., *Microbiol. Rev.* 56, 482-507 (1992).
- Mueller, J.G., Lantz, S.E., Blattmann, B.O., and Chapman, P.J., *Environ. Sci. technol.* 25, 1055-1061 (1991).
- Munnecke, D.M., *Biotechnol. Bioeng.* 21, 2247-2261 (1979).
- Munnecke, D.M., in "Microbial Degradation of Xenobiotics and Recalcitrant Compounds" (T. Leisinger, A.M. Cook, R. Hutter, and J. Nuesch, eds.) pp. 251-269. Academic Press, London, 1981.
- Otte, M.P., Gagnon, J., Comeau, Y., Matte, N., Greer, C.W., and Samson, R., *Appl. Microbial. Biotechnol.*, 40, 926-932 (1994).
- Parvatiyar, M.G., Govind, R., and Bishop, D.F., *Biotechnol. Bioeng.* 50, 57-64 (1996).
- Pedersen, A.R., and Arvin, E., *Biodegradation* 6, 109-118 (1995).
- Pinelli, D., Fava, F., Nocentini, M., and Pasquali, G., *J. Soil contam.* 6, 243-256 (1997).

- Rajan, R.V., Seybold, A.L., Hickey, R.f., and Hayes, T., in "In Situ and On-Site Bioremediation, Fourth symposium," Vol. 3, pp. 451-456. Battelle Press, Collumbus, OH, 1997.
- Rittmann, B.E., and Johnson, N.M., Water Sci. technol. 21 (4/5), 209-219 (1989).
- Ro, K.S., Babcock, R.W., and Stenstrom, M.K., Water Res. 31, 1687-1693 (1997).
- Roberts, D.J., Ahmad, F., and Pendharkar, S., Environ. Sci. technol. 30, 2021-2026 (1996).
- Schanke, C.A., Bettermann, A.D., Graham, L.L., and Rehm, B.W., in "In Situ and On-Site Bioremediation. Fourth symposium," Vol. 3, pp. 267-272. Battelle Press. Columbus, OH 1997.
- Smet, E., Chasaya, G., Van Langenhove, H., and Verstraete, W., Appl. Microbial. Biotechnol. 45, 293-298 (1996).
- Stefanoff, J.G., and Garcia, M.B., Jr., Environ. Prog. 14, 104-110 (1995).
- Swanson, W.J., and Lochr, R.C., J. Environ. Eng. 123, 538-546 (1997).
- Tatsumi, K., Wada, S., and Ichikawa, H., Biotechnol. Bioeng. 51, 126-130 (1996).
- Taylor, B.f., Amador, J.A., and Levinson, H.S., FEMS Microbiol. Lett. 110, 213-216 (1993).
- Uchiyama, H., Oguri, K., Nishibayashi, M., Kokufuta, E., and Yagi, O., J. Ferment. Bioeng. 79, 608-613 (1995).
- Vail, r.L., Oil Gas J. 89(45), 53-57 (1991).
- Weckhuysen, B., Vriens, L., and Verachtert, H., Appl. Microbial. Biotechnol. 42, 147-152 (1994).
- Woodward, R., and Ramsden, D., in "Gas, Oil, Coal and Biotechnology II" (C. Akın and J. Smith, eds.), pp. 59-66. Institute of Gas Technologym, Chicago. 1990.
- Yocum, P.s., Irvine, R.L., and bumpus, J.A., Water environ. Res. 67, 174-180 (1995).
- Young, D.M., Kitts, C.L., Unkefer, P.J., and Ogden, K.L., Biotechnol. Bioeng. 56, 258-267 (1997).

الباب التاسع

التطعيم بلقاحات الميكروبات والمعالجة الحيوية للمعادن والملوثات غير العضوية الأخرى

أولاً : التطعيم بلقاحات الميكروبات بين النجاح والفشل والكائنات المهندسة وراثياً

الكائنات الدقيقة التى تملك نظام متميز من أنشطة التمثيل الهدمى منتشرة بشكل عريض . الأرضى ورواسب القاع والمياه الحلوة والبحرية ونظم معالجة النفايات الصناعية ومن البلديات تملك فى الغالب مجتمعات ميكروبية عالية التنوع ذات المقدرة على القيام بالعديد من عمليات الانهيار وعندما تتحقق هذه القدرات بشكل كامل وسريع يتم تحطيم الكيمائيات العضوية بسهولة . هذا ولو أن الحديد من المركبات المخلفة تظل ثابتة لبعض الوقت فى نفس هذه البيئات وحتى لو كانت هذه الجزيئات قابلة للانهيار الحيوى وما زال السؤال مطروحا : هل التطعيم باللقاح يمكن أن يحفز بشكل كبير الانهيار لهذه المركبات أم لا ؟ هذا التطعيم باللقاحات يطلق عليه أحيانا الإنماء الحيوى الذاتى ذات الاصطلاح " Bioaugmentation " .

فى المواقع الملوثة التى لا يمثل الوقت اللازم لتحطيم الكيمائيات لية أهمية فإن التطعيم أو الحقن باللقاحات الميكروبية غير مضمون ولا ينصح به بسبب أن المجموع الميكروبي القليل سوف يتضاعف ويقوم بهدم المركب الكيميائى غير المرغوب . هذا ولو أنه فى حالة ما إذا كان التحطيم السريع مطلوبا ذات أهمية لا يكون من المناسب الاعتماد على الاستجابة الطبيعية لميكروبات المجتمع الأصلى المتوطن فى المنطقة . كمثال فإن الانهيار الحيوى البطيئ قد يؤدى إلى امتصاص السموم الموجودة فى التربة بواسطة النباتات ، حركة الكيمائيات خلال التربة إلى الماء الأرضى ، نقل الملوثات خلال تيار الماء الأرضى الملوث ودخولها إلى المياه المستخدمة للاستهلاك الأئمى وانتشار المركبات غير المرغوبة خلال نظم المعاملة الحيوية إلى الماء المستقبل ومن هذا الماء إلى الانهيار أو البحيرات البعيدة والتى منها يحدث امتصاص للإنسان والحيوان والنبات . الأنواع الأصلية قد تعمل ولكنها فى الغالب لا تؤدى دورها بسرعة كافية لمنع تفاقم وانتشار المشكلة المحلية .

من الواضح الآن أن الكائنات الدقيقة التى تعمل على بعض الملوثات تغيب فى مواقع خاصة . المركب الذى يحدث له تمثيل بواسطة العديد من أنواع الكائنات الدقيقة سوف

يولجه نوعا واحداً أو أنواع عديدة في جميع المجتمعات الميكروبية التي تستطيع تحويله . هذا ولو أن بعض المركبات المخلفة تتحول بواسطة أنواع قليلة جداً ومن ثم قد لا يوجد السئوع الوحيد من بين الأنواع القليلة جداً التي تحتوي على الإنزيمات المطلوبة للتهدم في موضع خاص . هذه الرؤية في نفس الخط مع الملاحظات المتكررة من أن بعض المركبات العضوية يحدث لها معدنة أو يحدث لها تمثيل في العينات في بيئة معينة وليست أية بيئات ولأن هذه الكائنات النشطة يمكن أن تعزل من بعض للبيئات فقط .

التطعيم باللقاحات قد تخفض بشكل ملحوظ فترة الأكلمة . إذا كانت الفترة التي يستغرقها المجتمع للوصول إلى النشاط الكامل يوم واحد أو يومان فإن محولات لتوظيف الكائن بشكل مناسب تكون من الحمالة . إذا كانت فترة الأكلمة أسابيع أو شهور طويلة كما هو حادث غالباً ولأن المخاطر على الإنسان والحيوان والنبات المعرضون تزداد مع دوام الثبات للمركب السام فإنه يمكن للدعوة لاتخاذ إجراءات لتحفيز انهيار المركب .

في النهاية فإن التطعيم باللقاح قد يكون ضرورياً بسبب أن الظروف عند الموقع لنوع من مجتمع الكائنات الدقيقة المتوطنة أو الموجودة تمكن من القيام بالوظائف المطلوبة بسرعة . لذلك فإنه عندما يوجد مركب كيميائي غير مرغوب بتركيز عالي بما فيه الكفاية لخفض الأنواع المتوطنة التي تقوم بالانهيار الحيوي عندما تكون درجة الحرارة عالية جداً أو إذا كانت الظروف الصاعدة تشجع الإجهاد فإن إضافة النوع أو الأنواع القادرة على تحطيم المركب الكيميائي والقادر على تحمل الإجهاد قد يكون ذات فائدة كبيرة .

اقترب التطعيم بالميكروبات يجب أن يكون متعقلاً . إذا كانت هناك كائنات ذات مقدرة على القيام بالتفاعل المطلوب فإن الظروف الملائمة لتضاعفها وإحداث التحطيم السريع غير ضرورية فإن إضافات الطعم تكون غير مطلوبة . إذا كانت هذه الظروف غير ملائمة فإن الموقف يستدعي التدخل . قلة الحاجة لإضافات الكائنات الدقيقة معروفة جيداً في المياه والأراضي الملوثة بالزيت . هذه البيئات تحتوي على بكتيريا قادرة على النمو فيها وتحطم العديد من الأيدروكربونات كما أن ثبات الزيت ليس بسبب تتابع غياب الكائنات الحية ولكن بسبب غياب مجموعة كاملة من الظروف الضرورية للأنواع المتوطنة في الوسط والموقع حتى تقوم بالوظيفة المطلوبة وبسرعة (Atlas , 1977) . في إحدى الدراسات التقليدية فإن إضافة مخلوط من البكتيريا التي تهدم الأيدروكربونات إلى ميكروكوزم مياه البحر لم تحفز انهيار الزيت الخام الملوث لمياه البحر بينما الكائنات الحية الأصلية المتوطنة قامت بهدم الزيت . على نفس المنوال فإن إضافة التربة التي تحتوي على مجموع كبير من الكائنات الدقيقة التي تهدم الأيدروكربونات إلى التربة حديثة التلوث بالزيت تقلل من فترة الأكلمة ولكن سرعان ما تتضاعف الكائنات المتوطنة على الفور وتقوم بإجراء التحول المطلوب (De Borger et al., 1978) .

المقولات المذكورة أعلاه تنطبق على المواقع الحقلية . على العكس فإن التطعيم الميكروبي في غاية النجاح بشكل متكرر في المفاعلات الحيوية . الظروف في هذه المفاعلات الحيوية تختلف أحد ما عن تلك الموجودة في الطبيعة وكثير قد لا توجد أو يوجد قليل من الكائنات الدقيقة التي تملك النشاط الخاص بالانهيار الحيوي للملوثات . لذلك فإن إضافة هذه الميكروبات يكون مفيد في الغالب بل يكون ضروري في بعض الأحيان . بالإضافة إلى ذلك وبسبب أن المفاعلات الحيوية ما هي إلا نظم مهندسة بحيث أن الظروف فيها سهلة التغيير أو تكون مثلى لمعاملات خاصة فإنها يمكن أن تصمم لتحفيز تضاعف ونشاط الأنواع المحفونة من الميكروبات على عكس ما يحدث في الحقل .

النجاحات Successes

كما اتضح قبلًا فإنه من الأهمية التمييز بين الكائنات الدقيقة التي تضاف أو التي يسمح لها بالنمو في النظم المهندسة وتلك التي تضاف إلى البيئات الطبيعية . المفاعلات الحيوية فوق الأرض من الأنواع العديدة تحتوي على كائنات دقيقة أضيفت إليها سواء في صورة مزارع نقية أو الاغناء أو مخاليط الميكروبات وتلك الكائنات الدقيقة التي تنمو وتطور وتحطم المركبات التي تنمو عليها أو تغنيها . هذه المفاعلات الحيوية المهندسة كمثال قد تكون نظم معالجة النفايات الصناعية التي تتضمن الخلايا غير المتحركة أو الأفلام الحيوية المصممة لمركبات خاصة أو تيارات العوالم . سجل النجاح في هذه الحالات جيداً كما في حالة استخدام مرشح رملي كامل لمعالجة الماء الأرضي الملوث بمركب ٢,١ - دايكلوروثاين (Stucki and Thuer , 1995) . المفاعل الحيوي ذات المرقد الثابت في نفس الموقع (التطعيم بـ *Methylosinus trichosporium*) والتي وجدت في الاختبار الحقل لتعطيم TCE في الماء الأرضي (Duba et al., 1996) ، التقسيم الحقل لروبة الأرض للانهيار الحيوي الهوائي للنفثاترين في NAPL's والأنثراسين وفقد الكلورة اللا هوائية لمركب ٣ - كلوروبنزوات بواسطة *Desulfomonile tiedjei* ، المرشح الحيوي الذي صمم لتعطيم دايثيل سلفيد (Smet et al., 1996) .

على العكس فإن سجل النجاح في تحفيز الانهيار الحيوي في الأراضي والطبيعة الصلبة المائية والمياه السطحية في نفس الموقع تتوقف على المواقع . من جهة فإن إيداء أو تحفيز الانهيار سجلت بعد إضافة البيئات الطبيعية (أو أكثر شيوعا للعينات من هذه البيئات التي أحضرت إلى المعمل) من البكتريا والفطريات التي تستطيع أن تعمل وتنمو على المركبات العضوية الخاصة في المزرعة ومن جهة أخرى قد سجلت حالات فشل كذلك .

الطريق الطبيعي للحصول على مجموع التطعيم المتتابع يتمثل في تجهيز مزرعة غنية أو منمأة . هذا يتم تقليدياً عن طريق إضافة عية من التربة أو النفايات أو الماء

الطبيعى فى محلول يحتوى على المركب العضوى وأنواع من الأملاح غير العضوية الضرورية للنمو البكتيرى . فى العادة يضاف مصدر للكريون بمستوى أعلى كثيرا مما يوجد فى الطبيعة ومن ثم يمكن الحصول على محصول خلايا كبير . يتم صيانة درجة الحموضة pH بالقرب من المستوى المتعادل ويتم تحضين المخلوط فى الظلام . عندما يتأكد النمو أو اختفاء المركب الكيميائى يتم إضافة مزرعة تحتية إلى الجزء المعقم من نفس البيئة . قد يجرى تكرار هذه العملية مرات عديدة لزيادة عدد البكتيريا النشطة على وسط الاختبار بالنسبة للكائنات الدقيقة الأخرى وحينئذ فإن المخلوط يوضع فى أطباق الاجار التى تحتوى على المركب الكيميائى تحت الاختبار وكذلك الأملاح غير العضوية . هذه الطريق تحقق عزلات فعالة ونشطة على المركبات العديدة . هذا ولو أن الطريقة تكون فى صالح الكائنات الدقيقة التى تنمو جيدا عند تراكيز عالية من الوسيط لا تتطلب عوامل نمو وتتضاعف عند قيم حموضة بالقرب من التعادل (٧) وتنمو بسرعة .

فى البداية دعنا نفحص التقارير التى تشير إلى أن التطعيم باللقاحات يحفز تحطيم الملوثات فى التربة . لقد ركزت هذه الدراسات على المبيدات وكذلك الزيت أو المكونات الخاصة من الأيدركربونات فى الزيت . لقد أجريت هذه الدراسات بشكل شائع على ١٠ - ٣٠ جرام تربة فى أعماق لا تزيد عن سنتيمترات قليلة وهى الطريقة التى يجب أن تظل فى الأذهان عند الاستقراء لما يحدث فى الحقل حيث تقلل الأعماق بالأمطار وكما أن الخلط المناسب للقاح مع التربة من الصعوبة بمكان .

أ - مبيد الباراثيون : هذا المبيد الحشرى يسهل تحطيمه فى التربة المحقونة بمخلوط يحتوى على بيسدوموناس سنتزيرى وبيسدوموناس اريوجينورا . البكتيريا الأولى تحول الباراثيون إلى ٤ - نيتروفينول . والثانية تنمو على وتحطم ٤ - نيتروفينول فى التربة الملوثة بنصف جرام من الباراثيون لكل كيلوجرام فإن أكثر من ٩٠% تتحطم خلال ٣ أسابيع كنتيجة مباشرة للقاح . لقد أجريت هذه الاختبارات باستخدام عينات ١٠ حرام تربة (Daughton and Hsieh , 1977) . إضافة نفس البكتيريا للتربة فى الحقل تنتج أو تؤدى إلى تحطيم المبيد الحشرى . الدراسة الأخيرة أجريت أخيرا بإضافة البكتيريا للتربة خلال الأنابيب (القطر ٣.٢ سم) الموجودة فى التربة على عمق ١٠ سم (Barles et al., 1975) . سبب البداية بحجم العيوات أو كمية التربة سوف نتأقش فيما بعد .

ب - IPC : يضاف مخلوط من البكتيريا فى حجم كبير من المسائل إلى سطح التربة (١٠ سم عمق) فى الصوبة الزجاجية تحطم مبيد الحشائش هذا وكذلك مبيدين حشائش مرتبطين به عندما توجد فى البداية عند مستويات ٥ ، ١٠ ، ١٥ كجم / هكتار (McClure , 1972) . على نفس المنوال فإن معاملة عينات ٥٧ مم من التربة فى أطباق بترى بميكروب *Arthrobacter Sp* قادرة على النمو فى المزرعة على IPC تؤدى إلى فقد كفاءة مبيد الحشائش . فى هذه البحوث تم تقييم فعل الكائنات الدقيقة عن

طريق التقييم الحيوى المنتظم لسمية التربة المعاملة بمبيد الحشائش على النباتات الحساسة

كلوربروفام : الإضافة لعينات التربة بوزن ٢٥ جم لنوعى بسيدوموناس التى تستخدم الكلوربروفام مما أدى إلى تحطيم هذا المبيد (Milhomn et al., 1989) .

PCP : الفطريات من جنس *Trametes*, *Bjerkandera*, *Irpex* تحطم هذا المركب بسرعة عندما تحقق فى عينات صغيرة من التربة كما أن سلالة *Sphingomgaes* تحدث معدنة لتركيزات عالية فى التربة المحقونة بالبكتريا . خلط لقاح *Rhotococcus chlorophenalicus* مع ٥٠ جم من التربة أحدثت معدنة للمركب *PCP* . فى دراسات مبكرة وجد أن إدخال بيلالة أنثروبلازما التى تمثل *PCP* فى عينات تربة ٢٥٠ جم الملوثة بالمبيد *PCP* التى خلطت باللقاح أدت إلى تحطيم هذا المركب الكيمائى . هذه البكتريا نفسها تحطم المركب الكيمائى فى التربة على عمق ١٥ سم على الأرضية الأسمتية ولكن كثير من مبيد *PCP* يتحطم فى التربة التى تخلط يوميا عما هو الحال مع عدم الخلط . لقد تحصل على نفس النتائج عندما أضيف للتربة بكتريا فلانوبكتريوم فى عينات ١٠٠ جم تربة أضيف لها ١٠٠ مللجم *PCP* لكل كيلوجرام ولو أن حدوث معدنة *PCP* فى هذه التربة تؤكد بعد ١٠ أيام نتيجة لفعل مجتمع الميكروبات المتوطن الأصلى .

زيت البترول الخام : حقن ١٠٠ جم تربة بلقاح *Candida quillenondii* حفز معدل انهيار الزيت الخام والايديركربونات (Ismailov , 1985) وعلى العكس فإن إضافة مخلوط من البكتريا التى تستخدم الزيت فى الحقل فى دراسة مبكرة وجد أنها تسبب تحفيز بسيط فقط فى معدل تكسير مكونات ن - الكان ذات المساميل الكربونية الطويلة من ٢٠ - ٢٥ ذرة كربون (Jobson et al., 1972) .

٤,٢ - د : تصليح أو تعديل عينات تربة الغابات برقائق الخشب المستعمرة ببكتريا *Phanerochaete chrysosporium* تحفز معدنة هذا المبيد (Entry et al., ١٩٩٦) . حقن عواميد التربة ببكتريا *Burkholderia copacia* تؤدي إلى اختفاء ٤,٢ - د . مرحلة التأقلم التقليدية قبل حدوث المعدنة لمبيد الحشائش هذا قد تلغى تماما إذا تم تصليح التربة بالمعلق المحتوى على الميكروبات التى تعمل على هذا المركب .

PCB's : إضافة سلالة بسيدوموناس والبيفينيل إلى عينات التربة تؤدي إلى فقد *PCB* . حقن ببكتريا *Actinobacter* تنشط معدل معدنة لمركب *PCB* وتشجع تحطيم مركبات *PCB's* عالية الكلورة .

Pyrazon : بكتريا *Coccis* سلبية جرم قلادة على هدم هذا المبيد العشبي في الوسط السائل كما تحفز هدم وتكسیره في التربة .

٢٠٤٠ - T : إدخال سلالة بسيدوموناس سيبياسيا التي تستخدم ٠٤٠٢ - تي في أنابيب الاختبار للتربة المحتوية على واحد جرم من ٠٤٠٢ - تي لكل كيلوجرام من التربة تؤدي إلى تحطيم كثير من مبيد الحشائش هذا كما يتضح من التقييم الحيوى مع النباتات الحساسة . الاختبارات تتضمن إضافة الفطر *Phanerodiate chrysopo* إلى واحد جرم من التربة المعدلة مع ٤ جم من كيزان الذرة وقد أظهرت أن ٢٣% من المبيد ٠٤٠٢ - تي تحدث له معدنة في خلال ٣٠ يوما .

لندنين الكلوردين : الفطر *P. chrysoporum* يحدث معدنة لكلا المركبين التابعين للمبيدات الحشرية من مجموعة الايدروكربونات الكلورينية عندما يحقق الفطر المخلوط المحتوى على واحد جرم من التربة المعقمة وأربعة جرامات من كيزان الذرة (Kenncdy et al., 1995) .

دايكامبا Dieamba : حقن التربة بالكائنات الدقيقة التي تهدم مبيد الحشائش هذا تؤدي إلى تحطيم المركب الكيميائي وحماية البادرات من السمية النباتية (Krueger et al., 1991) .

النيتروفيولات : حقن التربة المغمورة بالماء بواسطة مخلوط ميكروبي يزيد من معدل اختفاء ٣٠٢ - ٤ - نيتروفيول وكذلك ٤٠٢ - دانيتروفيول بالمقارنة بالعينات التي لم تعامل .

الأكرالين : معدنة مبيد الحشائش هذا يحدث في عينات التربة المحقونة بسلالة بسيدوموناس أو *P.chrysosporium* .

كاربوفينوران : البكتريا الفعالة على هذا المبيد الحشرى في المزرعة تعمل على هدم المركب كذلك عندما تضاف لعينات التربة (Duquenne et al., 1996) .

هذه النتائج والمخرجات توضح أنه في الغالب لا توجد صعوبة لتوضيح أن الإنماء الحيوى الذاتى Bioaugmentation يعمل في طبقات ضحلة من التربة تحت الظروف المعملة . حدوث نفس الشيء مع أعماق التربة الملوثة في الحقل بعيد عن الحقيقة ليس فقط بسبب العمق ومشاكل الخلط الفعال للقاح مع حجوم كبيرة من التربة ولكن أيضاً بسبب الإجهادات التي تحدث على الأنواع غير الأصلية بواسطة المتغيرات البيئية حيث لا سهل التحطم فيها كما هو الحال في المعمل .

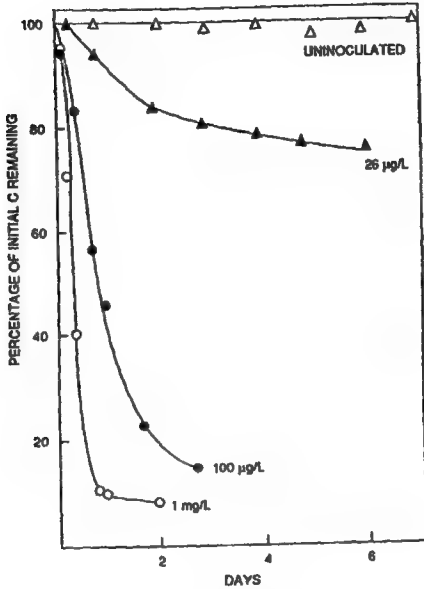
الأراضى عبارة عن بيئات ذات ثلاثة أبعاد . من نقطة التلقيح فإن البكتريا أو الفطر سوف تنتقل أو تهاجر خلال للمسام التي تتراوح في الحجم من المصام الكبيرة وحتى

لصغيرة الميكروسكوبية . الخلايا أو الهياكل تكون غير قادرة على النفاذ من العديد من المسام الدقيقة كما أنها لا تكون قادرة على المرور خلال النقاط الضيقة حتى بين المسام الأكبر . البكتريا تصبح مدمصة كذلك على سطح جسيمات التربة . من هذه الرؤية فإن التجارب التي تتضمن كميات صغيرة من التربة (جرامات) أو ستمينترات عديدة من العمق في التربة لا تصلح العمل بها كتماذج للبيئة ثلاثية الأبعاد للمصفوفة الصلبة ولكنها تعتبر تجارب ثنائية الأبعاد على أحسن تقدير . هذا ليس معناه القول بأن التلقيح سوف يفضل تحت ظروف أكثر واقعية ولكنه يفتح الباب للنقد والتعليق بأنه يجب إجراء تقييم واقعي .

لقد تمت الإشارة إلى حدوث نجاحات مع عينات مواد الطبقة الصلبة المائية التي تحتوى الماء الأرضي . لذلك فإن إضافة *Burkholderia cepacia* تحفز التمثيل الميكروبي عندما يضاف الفينول كمصدر للكربون .

لقد تمت الإشارة إلى أن التلقيح بالميكروبات أدى إلى تحطيم الكيميلات العضوية في المياه الطبيعية . كمثال فإن البكتريا الهادفة للأيديروكربونات من مصبات الأنهار تحفز الانهيار الحيوي للزيت المنسكب في البرك الملحية . على نفس المنوال فإن البيانات من الدراسات العملية أوضحت أن البكتريا التي تهدم الزيت عندما أضيفت لماء البحر حطمت جزء كبير من الزيت الخام الذي أضيف للماء . (Miget et al., 1969) . في كلا الاختبارين تم إضافة المغذيات غير العضوية للتربة . لقد تأكد تأثير اللقاح حتى عندما كان تركيز المركب العضوى منخفض لذلك فإن إضافة البكتريا التي تستخدم البنزوات لمياه البحيرات تنشط معدل الانهيار الحيوي للبنزوات الموجودة بتركيزات ابتدائية ٥ وحتى ٥٠ ميكروجرام / لتر . في رمال الشواطئ الملوثة بالزيت من تلوث المحيط فإن اللقاح قد يحفز إزالة الزيت غير المرغوب فيه . هذا ولو أن سلالة *Corynebacterium* ذات نشاط قليل في تحطيم هذا المركب في مياه البحيرات عند معدل ٢٠ ميكروجرام / لتر ولو أنها نشيطة وفعالة عند التركيزات العالية (الشكل ٩ - ١) . لقد لوحظ الانهيار الحيوي كذلك عندما أضيفت السلالة النشطة ميكوباكتريوم على PAH's إلى مخلوط من ١٨٠ مليلتر من ماء الخزان مع ٢٠ جم من الراسب وقد أصبحت البكتريا قادرة على إجراء المعننة للبيرين (Hoitkamp and Cerniglia, 1989).

مرة أخرى فإن الإصدارات المكانية في تزامن . العينات الصغيرة من المياه ليست مياه بحيرات أو حتى حجم معقول من مياه المحيطات . ولو أنه لا يوجد إعاقات أو لتسدادات طبيعية تعوق حركة الميكروبات في المياه المفتوحة فإن السؤال يطرح حول مدى توفر صلة بيئية وثيقة للاختبارات على المستوى الصغير جداً والتي لا تتبع بواسطة التجارب متوسطة المستوى خاصة في البيئة غير الدوامة .



شكل (٩-١) : معدنة ١ ملليجرام من ٤- نيتروفينول لكل لتر في ماء البحيرة غير المحقون و ٢٦ ميكروجرام ، ١٠٠ ميكروجرام و ١ ملجم ٤- نيتروفينول لكل لتر في ماء البحيرة المحقون بالبكتريا *Corynebacteriu sp* (Zaidi et al., 1988a).

نظم الحماة المنشطة لمعالجة مياه الصرف تخطط جيداً مع التطبيق الفعلي وهنا فإن العديد من النواحي المكانية أقل اتصالاً بالموضوع . هذا ولو أنه يوجد في هذا النظام مجتمع ميكروبي كبير مع تنوع في التمثيل فإن مياه الصرف معروف عنها أن لها فترة أقلمة قبل إبداء الالتهيل السريع للعديد من المركبات المخلفة . لذلك لا يستغرب أن إضافة

مسألة بسيدوموناس التي تمثل ٤ - نيتروفينول في عينات مياه المجارى تحفز معدنة هذا المركب .

يوجد دليل يؤكد نجاح مخرجات عملية التطعيم بالحقن الميكروبي لتحطيم الملوثات فى الحقل . كمثال فإن إضافة نوعى *Phanerochaete* الحقل الذى يحتوى على تربة ملوثة بمركب PCP الذى استخدم فى حفظ الأخشاب أدت إلى تحطيم حوالى ٩٠% من PCP فى أقل من ٧ أسابيع حتى تحت الظروف الأقل ملائمة لهذه الفطريات . هذا ولو أن معقدات غير معروفة تكونت فى عملية التحول . فى دراسة لاحقة فى قطع تجريبية حقلية تحتوى على حفر من الأرض من بالة المادة الملوثة أظهرت أن تركيزات PCP انخفضت بعد ٢٠ أسبوع نتيجة للحقن مع الفطر *phanerochaete* (Lamar et al., 1999) *sordida* . العديد من الاختبارات الحقلية أظهرت كذلك أن انهيار رابع كلوريد الكربون CCL4 فى الطبقة الصلبة المائية تحفز بواسطة الإنماء الذاتى مع بسيدوموناس ستوتزيرى وأن تحطيم TCE فى الماء الأرضى تتأثر بإضافة *Methylosinus trichosporium* لو *Burkholderia cepacia* (Duba et al., 1996). التربة الملوثة بمبيد PCP يمكن علاجها حيويًا فى الموقع فى الحقل عن طريق إضافة لقاح يحتوى على مخلوط ميكروبي . فى الحالة الأخيرة تم إزالة الملوث من التربة بعملية الضيل ومركب PCP فى محلول الفسول يهدم بواسطة الكائنات الدقيقة المضافة فى المغاغل الحيوى فوق الأرض (Compeau et al., 1991) . النجاح الأخير ليس بسبب حقن الميكروبات فى التربة فى نفس الموقع ولكنه حدث بسبب الطعام المهندس .

الفشل Failures

حالات النجاح عززت التفاؤل لدى بعض الباحثين . كل ما هو مطلوب عمل مزرعة غنية وعزل البكتيريا أو الفطر القادر على استخدام المركب الكيميائى غير المرغوب فيه كمصدر للكربون أو تمثيله تصادفياً وكذلك تنمية الكائن فى المزرعة حتى يكون كتلة حيوية من الخلايا أكثر ما يمكن ثم إضافة هذا الكائن إلى البيئة الطبيعية التى تحتوى على المادة المطلوب هدمها . إطلاق العنان لهذا التفاؤل كان قبل الأوان وفى الحال أصبح واضحاً حيث تم جمع الأدلة التى أكدت أن بعض التفاعلات فشلت فى إجراء وعمل التحولات فى العينات البيئية التى نُتِرت عليها فى المعمل .

فشل الإنماء الحيوى الذاتى تؤكد فى التقييم المصمم جيداً فى مجال المعالجة الحيوية للزيت . فى هذه الحالة تم إضافة مخلوط الكائنات الدقيقة إلى القطع التجريبية العشوائية على الشاطئ الرملى الملوث بقليل من زيت البترول الخام ولكن اللقاح فشل فى تحقيق تأثير كبير (Venasa et al., 1996) . التطعيم بمخلوط الكائنات الدقيقة لم يحقق فقد

معنوى مؤكد إحصائيا للاندروكربونات فى الحقل فى التربة الملوثة (Walter et al., ١٩٩٧).

فى العديد من الاختبارات المعملية على عينات من التربة ومياه البحيرات والبحار ومياه المجارى وجد أن الإنماء الحيوى الذاتى ليس ضروريا . المواد التى اختبرت شملت الزيت الخام وزيت الوقود والديزل والكروميوم ومركبات فردية مثل التولوين والفينانثرين ، ٤،٢ - دايكلوروفينول ، ٤ - نيتروفينول ، ميثيلاكور . العينات البيئية والكائنات التى استخدمت مدونة فى الجدول (٩ - ١) . بالإضافة إلى ذلك لوحظ أن الإنماء الحيوى الذاتى المتكرر على فترات لعينات الطبقة الصلبة المائية بواسطة ميكروب B.cepacia لتمثيل مركب TCE لم يودى إلى استقرار وتنمية البكتريا (Munakata - Marr et al., 1997) .

جدول (٩-١) : دراسات معملية حيث لم يودى الحقن إلى التنشيط أو تسبب الانهيار
الحيوى

Test substance	Environmental sample	Microorganism	Reference
Fuel oil	Soil	Hydrocarbon degraders	Lehtomaki and Niemala (1975)
Diesel oil	Soil	Commercial preparation	Moller et al. (1975)
Cr (VI)	Soil	Pseudomonas maltophilia	Cifuentes et al. (1995)
Toluene	Soil	Corynebacterium vznaibilis	Fuller et al. (1996)
2,4- Dichlorophenol	Soil	Pseudomonas sp.	Goldstein et al. (1985)
Metolachlor	Soil	Streptomyes sp.	Liu et al. (1990)
Diesel oil	Subsoil	Mixed culture	Margesin and Schjmer (1997)
Phenanthrene	Soil slurry	Pseudomonas sp.	Weir et al. (1995)
Crude oil	Sea water	Mixed culture	Tagger et al. (1983)
Benzonate	Lake water	Bacterium	Subba - Pa et al. (1982)
4- Nitrophenol	Lake water	Pseudomonas sp.	Goldstein et al. (1985)
2,4- Dichlorophenol	Sewage	Pseudomonas sp.	Goldstein et al. (1985)

تفسيرات عن أسباب الفشل Explanations for failures

لم تتغير هذه النتائج السالبة لية استغراب أو دهشة لدى رجال الزراعة أو الإيكولوجي. إن امتلاك واحد من الخصائص أو المميزات الزراعية أو الإيكولوجية النافعة ليست كافية لضمان النجاح . بدون تسلول فإن الكائن الذى له مادة وسيطة متاحة خاصة له يكون له ميزة خاصة ولو أن هذه الميزة قد لا تكون كافية لتعويض العديد من الخصائص الأخرى الضرورية للبقاء ولا يقل التضاعف فى النظام الطبيعي . امتلاك الإنزيمات المطلوبة لتمثيل المركب الجديد فى الأمور الضرورية التى تساهم فى جعل الكائن قادراً على إجراء التحول فى البيئة الطبيعية ولكنها غير كافية لكى ينجح الكائن . مجاميع الكائنات الدقيقة تتعرض للعديد من الاجهادات اللا حيوية والحيوية وهذه يجب التغلب عليها وجعل الكائن الحى قادراً على التعبير عن خصائصه النافعة . لقد تأكد حدوث نظير بسيط فى الزراعة : قيام مربى النباتات فى البحث عن محصول جديد يحتوى على الخصائص المطلوبة وتظهر نمو قوى وتميز فى الصوبة الزراعية . قد يفكر المبتدئ أن النبات سوف ينجح لأن فيه الخصائص المفيدة ولكن الباحث أو العالم للزراعى وأى فلاح مستشير على علم ودراية بمشاكل خصوبة وتركيب التربة والمرضات النباتية والحشائش والحشرات التى يجب مكافحتها لجعل أنواع الكائنات الحية المقمنة ناجحة . على نفس المنوال فإن الكائن الدقيق الذى يحتوى على الصفات النافعة للانتهال الحيوى يجب أن يكون قادراً على التغلب على الاجهادات الحيوية واللا حيوية فى البيئة الذى ادخل فيها .

أسباب الفشل المتتابع للتطعيم فى الطبيعة عديدة حتى مع الأنواع المختارة بسبب مقدرتها على النمو السريع على معدنة الملوثات الموجودة فى الموقع . أسباب الفشل هذه فى الغالب تعكس تحديثات إيكولوجية على الكائن المستخدم . هذه التحديات ذات أنواع متعددة وتكون قادرة على استعمار بيئة خاصة والنوع المضاف يجب أن يكون قادراً على التوافق مع بعضها البعض يكون واضحاً على الفور لطعام المعامل وغير واضح للبعض الآخر . فيما يلى نستعرض بعض التحديات وأسباب الفشل .

المواد المغذية المحددة Limiting nutrients

مجموع الكائنات الدقيقة المضاف يكون متاحاً له غذاء معين وهو المركب العضوى المطلوب هدمه ولكنها يجب أن تحصل على النتروجين والفسفور والأكسجين والمغذيات غير العضوية الأخرى ومن الممكن عومل النمو من البيئة التى ادخل إليها . إمداد هذه المغذيات فى معظم الحالات أقل من الطلب أو الحاجة خاصة عندما يكون التلوث العضوى شديداً ومن ثم فإن أعضاء المجتمع الميكروبي تتنافس على المغذيات غير العضوية المحدودة . الأنواع التى تنمو ببطء لا تكون فعالة كمنافس كما فى جيرانها سريعة النمو وفى الحالات حيث يكون المركب الكيميائى محل الاهتمام محدود بتركيز أقل من قيمة K_s

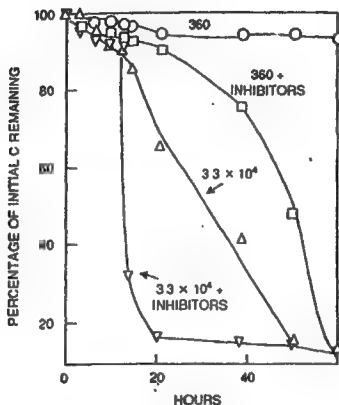
وعندما يكون الكائن المضاد ينمو ببطء . من الواضح أن إضافة النتروجين والفوسفور والتهوية للتزويد بالأكسجين أو غيره من العناصر سوف تخفض أو تزيد إجهاد التنافس على هذه المتطلبات . التنافس على المغذيات غير العضوية قد يفسر لماذا يحطم اللقاح الكيميائيات المخلفة في العينات البيئية المعقمة غير المتطابقة ولكن في العينات غير المعقمة لما لوحظ في الدراسات على أنواع *ستربتوميسيس* التي أدخلت في التربة لهم الميثوتلاكور (Liu et al., 1990) والبسيدوموناس التي أضيفت لتحقيق معدنة ٤,٢ - دايكلوروفينول والفلأوبكتريوم يضاف في التربة لهم المبيد ٤ - (٤,٢ - DB) . هذه البكتريا تهدم الكيميائيات في التربة المعقمة .

جزء من التنافس على المغذيات غير العضوية في حالة الإمداد غير الكافي قد يمثل مشكلة بسبب التركيز المنخفض من هذه المواد . من المحتمل أن يقوم البعض بوصف معدل النمو لكل كائن كعامل أو وظيفة لتركيز المادة المغذية غير العضوية لكل مغذى على حدة كما وصف قبلًا مع حركيات Monod مع المغذيات العضوية . عند المستويات العالية من المغذى غير العضوى فإن معدل النمو يكون مستقلًا عن تركيزه . عند المستويات المنخفضة فإن معدل النمو يعتمد بشكل مباشر على تركيزه ويكون بطيئًا مع التركيز المنخفض . قد يوجد حد حرج تحته لا يحدث النمو . لذلك فإن السلالة التي تستخدم للحقن قد تعمل ببطء إذا كانت قيمة K_s لمغذى معين أعلى من المستوى السائد في البيئة محل الاهتمام ولا يعمل على الإطلاق إذا كان التركيز السائد تحت الحد الحرج . من الواضح أن مستوى المغذى سوف ينخفض تبعًا للتنافس مع الأنواع الأخرى . تبادلًا فإن تأثير التركيز المنخفض من المغذى بالقرب أو تحت K_s فإن السلالة المحقونة مستمرة ببطء وقد لا تتضاعف البكتريا بسرعة كافية لإحلال الخلايا التي تستهلك بواسطة المفترسات . التركيزات المنخفضة من الفوسفور والنتروجين ومن المحتمل مع العناصر الأخرى وقد تكون في هذا السياق سبب فشل اللقاح في البيئات الطبيعية .

الخفض بواسطة المفترسات والطفيليات

الأراضي والمياه الطبيعية ومياه المجارى والرواسب تحتوي على المفترسات والطفيليات التي تخفض ليس فقط البكتريا المتوطنة الأصلية ولكنها تخفض كذلك الأنواع المضافة . من ضمن المفترسات السائدة على وجه الخصوص البروتوزوا التي توجد بوفرة : هي هذه البيئات . أنواع *Bdellovibrio* والبكتريوفاج والميكسوبكتريا وأعفان الفطريات اللزجة والأنواع التي تنتج إنزيمات التحلل توجد في أعداد مهولة ولو أنه لا يوجد سوى دليل ضعيف وقليل عن دورها في خفض مجاميع معينة أو تسبب على أنشطة المجتمعات البكتيرية في هذه البيئات . البروتوزوا تتغذى على العديد من أجناس البكتريا ولو أن قيامها بالرعى يتطلب كثافة خلايا بكتيرية أكبر من 10^6 لكل مليلتر أو جرام (Alexander, 1981) وهذه الكثافات شائعة في الطبيعة . إذا كانت أنواع البكتريا

تتضاعف بسرعة فإن الخلايا تنقد مع رعى البروتوزوا خاصة إذا لم يكن الرعى كافياً وقد يحدث إحلال كخلايا جديدة تتكون . هذا إذا كانت البكتيريا تتضاعف ببطء كما في حالة مع الأنواع التي تضاف لهم المركب الكيميائي عند تركيزات قريبة أو تحت قيمة K_s فإن الخلايا التي تزال من جراء رعى البروتوزوا لن يحدث لها إحلال . لذلك فإن هذه الأنواع تنخفض أو تزال حتى لو تمت صيانة المجتمع الكلي للبكتيريا (Mallory et al., 1983)



شكل (٩-٢) : تأثير سيكلوهكسان والنيسثاين وهما مثبطان لأوليات الزوا على المعدنة بواسطة بسيدوموناس سيبياسيا مع ١ ملليجرام ٤ - نيتروفينول لكل لتر من مياه البحيرة . لقد أضيف اللقاح لإعطاء ٣٦٠ أو ٣,٢ × ١٠^٤ خلايا لكل مليلتر (Ramadan et al., 1990) .

الدليل المباشر بأن البروتوزوا تؤثر على مقدرة اللقاح على إجراء الانهيار الحيوي تأتي من دراسات الانهيار الحيوي لمركب ٤ - نيتروفينول بواسطة البكتيريا التي تستخدم

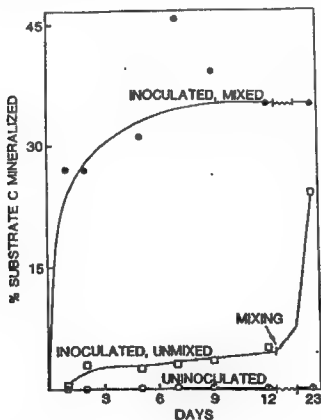
النيكروفيديز . بكتريا *Corynebacterium* ذات هذه الكفاءة في المزرعة تقوم بمعدنة قليل من مركب الموجود بتركيزات واطية في مياه البحيرة وينخفض مجموعها ولو أن البكتريا تنمو والمركب الذي حدث له معدنة يحدث له إصلاح بواسطة سيكلوهكسيميد وهو مثبط للبروتوزوا وغيرها من أولية النواة *Eucaryotes* وليس على البكتريا (Zaidi et al., 1989) . الدراسة التي استخدمت مستويات قليلة ولكنها مقبولة بيئيا من الحقن باللقاح بالبكتريا الأخرى التي تهتم ٤ - نيتروفينول أظهرت أن الكائن يقبل في إحداث معدنة ملحوظة لمركب النيترو إلا إذا حدث خفض للبروتوزوا بواسطة مثبطات أولية النواة (الشكل ٩-٢) . اللقاح الكبير يؤثر على المعدنة ولكن مجموع الكائنات المقدر أظهر أن بعض الباقيين الأحياء بعد تغذية البروتوزوا على الخلايا في اللقاح الكبير . هذه الأحياء تتضاعف حينئذ وتقوم بتمثيل ٤ - نيتروفينول عندما يحدث خفض في الرعي الجائر بواسطة البروتوزوا . هذا ولو أن البروتوزوا تحفز كذلك النشاط بواسطة اللقاح الكبير (Ramadan et al., 1990) . هذا ولو أن البروتوزوا تمثل طارد كبير للمعالجة الناجحة بواسطة إدخال البكتريا في البيئات الطبيعية التي تحتوي على مجتمعات بروتوزوا نشطة . البروتوزوا نشطة كذلك في خفض تطور البكتريا التي أدخلت في التربة (Acea et al., 1988) . لذلك فإنها تملك دور مشابه في التربة كما في مياه البحيرة في تحديد مخرجات اللقاح التي تؤثر على الانهيار الحيوي .

عدم مقدرة البكتريا على الحركة بشكل واضح خلال التربة

موجودات النجاحات والفشل نتيجة لحقن التربة باللقاح يبدو أنها شاذة . هذا ولو أنه في الدراسات التي فيها تمكنت البكتريا أو للفطريات التي أدخلت في تحقيق الانهيار الحيوي وكان نظام الاختبار يحتوي على ١ - ٢٥٠ جم من التربة فقط في أنابيب الطرد المركزي وأنابيب الاختبار والأطباق البترية وأحيانا الأصص أو التربة بعمق ١٠ سم أو خلط عينة التربة بالبكتريا المضافة . هذه الخطوات قد تؤدي إلى نفاذ أو اختراق أو خلط البكتريا مع التربة للدرجة التي تجعل للكائنات الدقيقة تستخدم الكثير من موادها الوسيطة . هذا ولو أنه في التربة التي لا يوجد فيها القنوات تكون الحركة محدودة جدا كما تؤكد من دراسة أظهرت أن سلالة *Bacillus thuringiensis* التي تقوم بتمثيل الفينانثرين قادرة على تحويل المركب الموجود فقط القريب من سطح التربة . على نفس المنوال فإنه عندما تكون البكتريا قادرة على النمو على ٢,٤ - دايكلوروفينول أو غيرها القادرة على ٤ - نيتروفينول تضاف إلى سطح التربة المعقمة (الذي لا يوجد فيها تنافس أو افتراس أو تطفيل) فإن البكتريا تقوم بمعدنة القليل من هذين الفينولين ولو أنها تكون نشطة إذا تم خلطها مع التربة المعقمة (الشكل ٩-٣) . الموجودات الأخيرة يحتمل أن تكون نتجت من نقص الحركة للكائنات الدقيقة خلال مادة التربة لهدم المركب الكيميائي على بعد مسافة من نقطة الحقن . يفترض أن المركب الكيميائي الذي يوجد قريبا جدا من موقع الحقن

البكتيريا هو الذي يتحطم فقط كما يحدث في أعماق التربة الضحلة أو كما يحدث عند الخلط الجيد للبكتيريا مع التربة . خلط التربة بعد الحقن قد يحفز الانهيار الجوى كما لوحظ مع عينات التربة المحتوية على الكربوفورون والتي تم حقنها ولكن هذا الخلط إذا أجرى في الحقل لا يكون كافيا لتوزيع الكائنات الدقيقة في نسبة عالية من المواقع الدقيقة التي تغطيها الملوث كما أنها غير ذات جدوى الاقتصادية للمادة تحت سطح التربة.

هذه النتائج لا تثير الدهشة من رؤية العديد من الملاحظات في المعمل والحقل حيث أن البكتيريا لا تتحرك جيدا خلال التربة . لن يكن كافيا للخلايا الفردية بالحركة خلال المسام الكبيرة والقنوات أو الفتحات التي سبق عملها بواسطة الجذور أو الشعيرات الجذرية أو ديدان الأرض أو غيرها من حيوانات الأرض لأن الكثير من المركب الكيميائي في التربة . البكتيريا المحقونة يجب أن تتوزع بالقرب من جميع المواقع في الحال بالقرب من المركب الكيميائي . عدم قدرة البكتيريا حتى في الأراضي المعقمة مع عدم وجود منافسة أو اقتراس لهم المركب الكيميائي يجب أن يكون على مسافة قصيرة من نقطة إضافتها وهذا مع فرضية أن ذلك يحدث من نقص حركة الخلايا خلال المسام . نقص الحركة ما هو إلا نتاج :



شكل (٣-٩) : معدنة ٥ ميكروجرام ٤- نيتروفيينول لكل جرام في التربة المعقمة التي لم تتلقى لقاح أو التي حقنت عند السطح بالبسيدوموناس التي تستخدم ٤ - نيتروفيينول سواء تم الخلط أم لا . الأعمق توضح عندما تم رج لتربة غير المخلوط بعنف .

أ - الترشيع الطبيعي الذي فيه يحدث التسداد ميكانيكي للخلايا بواسطة المولد الصلب ومن ثم تصبح غير قابلة على التفاضل والحركة خلال المسام الصغيرة .

ب- انحصار الخلايا بواسطة جسيمات التربة . إذا تم عمل التربة في عجينة أو روية مع أو إذا كانت هناك جدوى لخلط التربة باللقاح في الحقل فإنه قد يمكن التغلب على الفشل في تحقيق المعالجة الحيوية بسبب فقد الحركة للقاح المناسب .

لقد تأكدت الحركة المحدودة خلال التربة في الحقل أو المعمل بشكل متكرر . كمثال فإنه قد تأكد حدوث بعض الحركة للبكتريا التي تمثل النشالين والفيلثرين في المواقع في الحقل . (Madsen et al., 1998) . هذا ولو أن هناك ميل لقبول أن كثير من هذه الحركة تنتج من مرور الخلايا خلال المسام الكبيرة والقنوات التي تحدثها ديدان الأرض أو اللانقلريات الأخرى والشقوق الموجودة في الأرض . لقد تم تضيق هذه الرؤية من النتائج التي أظهرت أن جميع الخلايا تقريباً للقاح الخاص بسلالة بيسيدوموناس فلوريسينز وجدت في القنوات المناسبة عما هو الحال مع مكون التربة . من الناحية التقليدية وجد أن القليل من البكتريا المستخدمة على السطح تتخلل لما بعد الخمسة سنتيمترات الأولى (Edrmonds , 1976) وأن معظم كوليفورم البراز حتى عندما استخدمت في صورة سائل مشرق من بركة للصرف الصحي المتدفق لم تمر فيما وراء الثمانية سنتيمترات . هذا ولو أن درجة الحركة يحتمل أن تكون أكبر في الأراضي الرملية بسبب احتوائها على المسام الكبيرة كما أن انتقال البكتريا مع الماء محدود جداً في الأراضي غير الرملية . كمثال فإن حركة بيسيدوموناس بيوتيا وبرادي ريزوبيوم جابونيك خلال الأرض لم تزيد عن 3 سم ولو أن نشاط دودة الأرض أو وجود الجذور النامية تزيد من النقل الرأسى إلا أن البكتريا تستمر في عدم التحرك بعيداً . مع الكميات الكبيرة من الماء ومع الوقت الكافي تحدث حركة جيدة خلال الرمل ولكن كمية الوقت المطلوب وحقيقة أن الأراضي لا يوجد فيها مسام كبيرة كما في الرمل تجعل من الحركة المكثفة أمراً لا يحدث بشكل عالى . بسبب أن درجة الحركة لا تختلف فيما بين أنواع البكتريا وفيما بين جراثيم بعض الفطريات ومن الممكن أن نجد أنواع حساسة للنقل مع الماء وهي تكون أكثر ملائمة لتلقيح التربة . وعلى الجميع أن يعلم ويأخذ في اعتباره أن انتشار الخلايا خلال التربة لهم الكيمياءات لما هو أكثر من سنتيمترات قليلة من نقطة الحقن تمثل العقبة الكبرى في طريق النجاح .

ليس من الواضح ما إذا كانت البكتريا والتي تحقن في الماء الأرضى سوف تنتشر بشكل كافى أو سوف تتحرك مع تيار الملوث لحد ما بحيث تستطيع تحطيم الملوثات في الطبقة السائلة الصلبة . أظهرت دراسة حديثة أن معظم خلايا سلالة بيسيدوموناس التي تهدم مركب TCE أصبحت مرتبطة بسنتيمترات قليلة من مكان إدخالها ولكن السلالة ناقصة الانمصاص من نفس النوع تحركت بسهولة (Malusis et al., 1997) . لقد

تحصل على دليل تأكدي آخر تحصل عليه مع البراز القولوني وفي بعض الأحيان مع بكتيريا أخرى حيث اتضح أن البكتيريا لا تتحرك بعيداً عن حقول الصرف ولكن النقل الناجح لأكثر من ١٠ متر ممكناً . على العكس فإن النشر لمسافات بعيدة للبكتيريا يحدث خلال الصخور المشبعة على الأقل لعمق ٣٠ لتر وقد يحدث نقل لمسافات بعيدة كذلك خلال بعض الشقوق تحت الأرض والتصدعات بسبب أن الانهيار الحيوي في المياه الأرضية يتطلب انتشار مكثف للكائنات المضافة عند نقط محددة من الحقن تحت الأرض فإنه ليس واضحاً ما إذا كانت هذه الافتراضات ذات جدوى .

استخدام مصادر كربون أخرى

لقد تم عزل الكائن بسبب قدرته على تمثيل المركب الكيميائي غير المرغوب فيه ووجد قادراً على النمو على عدد من الوسائط العضوية الأخرى بعضها منها قد يكون موجوداً في البيئة محل الاهتمام . بعد إضافة لهذه البيئة فإن الكائن يتضاعف باستخدام واحد أو أكثر من مصادر الكربون الأخرى تاركة المركب غير المرغوب فيه بدون تمثيل (Goldstein et al., 1985) .

الحاجة إلى مصدر الكربون لتعضيد النمو

الأنواع التي تعمل على الوسيط العضوي بواسطة التمثيل التصادفي يجب أن يكون لها مصدر كربون للنمو . ليس مستحباً بأن الموقع ذات الاهتمام يكون فيه مدد كافي من مصدر الكربون هذا لتعضيد الخلايا المتقدمة بسبب أنها إذا وجدت فإن الأنواع المتوطنة تسيل لاستخدام المصدر بسهولة عن الكائن المقدم . لذلك فإنه بدون إضافات هذا المغذى العضوي فإن اللقاح لن يقوم بالتحول المطلوب . هذا السبب الممكن للفشل اتضح من الدراسات على سلالة أكتينوبايكتري التي تقوم بالتمثيل التصادفي لعدد من مركبات PCB's أن حقن التربة بهذه البكتيريا لا تحفز معدنة PCB إلا إذا تم تعديل التربة مع البيفينيل أو المشتق غير الكلوريني لمركبات PCB's التي تعضد تضاعف البكتيريا . في هذه الحالة فإن الاكتينوبايكتري تجري الخطوة الأولى في المعدنة . والمجموع المتوطن يحول نواتج التمثيل التصادفي لمركب PCP إلى ثاني أكسيد الكربون (Brunner et al., 1985). هذا ولو أن بعض استراتيجيات الانهيار الحيوي تبنى على إضافات نمو الوسائط لتعضيد أنواع التمثيل التصادفي .

تركيز الوسيط العضوي المنخفض جداً لتعضيد التضاعف

مع العديد من المشاكل العملية فإن الكثافة الابتدائية لمجموع الكائنات التي أضيفت لأغراض الانهيار الحيوي تكون صغيرة بسبب أن حجم المادة التي تكون خالية من المركب تكون كبيرة . لذلك فإنه للتأثير على القعد الكبير للمادة يكون على الكائن التضاعف . لذلك فإنه بسبب أن الكائنات الدقيقة سوف لا تنمو على الجزيئات العضوية

تحت التركيز الحرج والميزة الاختيارية للنوع المقدم التي تتمثل في مقدرته على النمو على الجزيء غير المرغوب فإنه لا يستطيع هدم الوسيط بدرجة كبيرة إذا فقدت ميزته الاختيارية . لقد وجد الدليل عن هذه المشكلة في التقارير عن البكتريا التي تستخدم البنزوات والتي فشلت في معدنة ٣٤ ، ٣٥٠ نانوجرام من البنزوات لكل لتر ولو أنها تحطم البنزوات عند مستويات عالية بعد الحقن في ماء البحيرة . من الممكن أن عدم المقدرة على العمل مع تركيزات منخفضة من الوسيط قد لا تكون من تتابع للتركيزات تحت الحد الحرج للنمو ولكنها تعكس عدم المقدرة في الكائن المحقون للنمو بدرجة كافية وبسرعة مع التركيز المنخفض من الوسيط كي يحدث إحلال للخلايا التي استهلك بواسطة رعى البروتوزوا .

درجة الحرارة

من الشائع عزل البكتريا باستخدام المزارع المغذاة المحصنة على ٢٥ - ٣٧ °م . بعض درجات الحرارة تعتبر من خصائص بعض البيئات الطبيعية وتلك من صنع الإنسان ولكن درجات الحرارة في معظم الأحوال تكون منخفضة بشكل كبير . العديد من الأنواع التي تتضاعف جيدا على درجات حرارة المعمل الشائعة لا تتضاعف عند درجات الحرارة المنخفضة . هذا ولو أن الإنماء قد ينفذ ويستقر والكائنات المعزولة على درجات حرارة مشابهة لتلك السائدة عند المواقع ذات الاهتمام .

درجة الحموضة

من الشائع كذلك صيانة المزارع المغذاة بالقرب من التعادل وأنه لعزل الكائنات الدقيقة التي تنمو جيدا أو تلك التي تتضاعف فقط عند درجات حموضة قريبة من ٧ . هذا ولو أن مياه المحيطات والعديد من الجزر ذات قيم حموضة عالية بينما العديد من الأراضي ذات قيم منخفضة . لذلك فإن الكائن قد يفضل في تحطيم المركب العضوي في الطبيعة ببساطة بسبب أن مدى درجة pH للنمو لا تتضمن درجة الحموضة عند الموقع محل الاهتمام . التغلب على أو منع هذا الفشل بسيط : الأغناء يجب أن يضاف على قيم درجات حموضة مشابهة لتلك التي توجد على المواقع محل الاهتمام وتكون العزلة الميكروبية قادرة على التطور عند هذه القيم (Zaidi et al., 1988b).

الملوحة Salinity

بعض المياه والأراضي فيها مستويات معقدة أو عالية من الأملاح . المحيطات ومصبات الأنهار أكثر ملوحة عما هو الحال بالقرب من مياه الجزر وبعض الأراضي كذلك تكون ذات قيم عالية من الأملاح . كما هو الحال مع الحرارة ودرجة الحموضة فإن سلامة اللقاح يجب أن تكون قادرة على التضاعف عند المستويات السائدة من الأملاح وعدم مقدرتها على هذا العمل سوف يؤدي إلى فشل الكائن في تلبية وظيفته . على العكس فإن

الكائن المعزول من موطن يغنى بالأملح قد لا يقوم بهدم المركب الكيميائي في المياه العذبة وكذلك ما وجدته (Atlas and Busdosh 1976) من أن البكتريا التي تستخدم الأيدروكربونات والمزولة من مصبات الأنهار تحفز انهيار الزيت المنسكب في البرك المالحة وليس في برك المياه العذبة .

التوكسينات Toxins

المثبطات الطبيعية التي تؤثر على البكتريا توجد في بعض المياه غير الملوثة والأراضي النظيفة ولو أن تركيباتها غير معروفة لحد كبير فإن هذه التوكسينات تمنع نمو وقد تؤثر على بقاء الأنواع التي تم إدخالها في البيئة التي لا توجد فيها أصلاً . الأراضي والمياه المسطحة والأرضية الملوثة في العادة تحتوي على العديد من المثبطات الضارة للكائنات الدقيقة . لكي يؤدي الكائن وظيفته في الموقع الذي يوجد فيه مثبطات طبيعية أو مخلقة بمستويات ضارة يجب أن يكون مقاوماً للتوكسينات .

التغلب على بعض من هذه الصعوبات والتحديات من السهولة بمكان . للتغلب على بعض الصعوبات الأخرى من الأمور الصعبة وفي بعض الأحيان يكون مستحيلاً . يمكن عزل البكتريا والفطريات التي تتواءم مع العديد من هذه الإجهادات أو أن الموقع الذي يحتوى على كيميائيات غير مرغوبة يمكن أن يحور بواسطة التهوية أو الخلط أو إضافة المواد المغذية ... الخ . يمكن تحقيق نجاحات متكررة في حال معرفة كنه ومقومات التحديات مما يمكن من النصيح بوسائل التغلب عليها أو تجنب أهميتها .

الكائنات الدقيقة المهندسة وراثياً Genitically engineered

البيولوجيا الجزيئية تقدم طرق ووسائل مفيدة جداً لتحوير التركيب أو التكوين الوراثي للكائنات الدقيقة ومن ثم تسمح بتكوين كائنات جديدة قادرة على إجراء تنابعات التمثيل الهيمى والتي لا يمكن إجراؤها بواسطة الكائنات الموجودة أو تحت الظروف غير المناسبة للكائنات الموجودة . هذه التحورات الوراثية التي تقدم اقتراب مفيد جداً للتأثير على المعالجة الحيوية للمركبات والتي لا تتحطم بسرعة بواسطة الميكروبات أو تحت الظروف التي يكون فيها التحولات الميكروبية منخفضة جداً من الناحية العملية . الصعوبات التي تؤثر على الكائنات المقدمة بالتاكيد هي نفسها التي تستخدم مع الكائنات الموجودة ومن ثم فإن الكائنات المهندسة وراثياً المحقونة يجب أن تكون قادرة على التواكب مع الضغوط الأيكولوجية والبيئية التي تستخدم مع أى من الأنواع غير المتوطنة ، هذا ولو أن الكائن الدقيق الناتج من الهندسة الوراثية سيظل ذات أهمية ودور متميز بسبب الخصائص الجديدة التي أصبح يملكها .

في المستقبل سوف يمكن حل العديد من المشاكل باستخدام الكائنات الدقيقة المهندسة وراثياً :

أ - خلق كائنات دقيقة قادرة على النمو ومعدنة والتي كان يحدث لها تمثيل تصادفي فقط . الوسائط التي تتحول حصريا بواسطة التمثيل للتصادفي تنهار حيوييا ببطء ومن ثم تظل ثابتة وتتج حركات في الغالب سامة وتقوم طويلا أو كليهما . لذلك فإن الدمج في كائن واحد للجينات التي تشفر الإنزيمات التي تقوم بالتمثيل المقارن للمركب محل الاهتمام ومعدنة المركب الناتج من التمثيل مع الجينات التي تشفر الإنزيمات التي تسمح للكائن والنمو ومعدنة ناتج أو نواتج التمثيل المقارن حيث أن للكائن المهندس وراثيا يستخدم المركب الأصلي كمصدر للكربون ويستخدم معدنته . للكائن الجديد يكون له تتابعين للتمثيل الهيمي التي يكمل أحدها الآخر وهذا التتابع الهيمي سوف يؤثر على التحول الذي لم يكن ممكنا . هذه الاضطرابات ستؤدي إلى حدوث انهيار حيوي لا يسفر عن إنتاج مركبات ثابتة أو لا يؤدي إلى تكوين مركب ببطء البكتريا التي تحطم المركب المستهدف .

ب- خلق مسارات جديدة للتمثيل الهيمي للتأثير على التحولات التي لا توجد حاليا بشكل فعال أو لا تحدث بسرعة مثل ما يحدث مع تغيير مدى المواد الوسيطة التي تستخدم بواسطة كائن دقيق خاص .

ج - زيادة كمية أو نشاط إنزيمات خاصة في الكائن الدقيق . هذه الزيادة قد تكون مفيدة في تحفيز معدل الانهيار الذي يحدث بواسطة الكائن الدقيق الذي أضيف عن عمد للموقع الملوث أو في التزويد ببكتريا عالية النشاط كي تستخدم كخلايا غير متحركة أو لتجهيز الإنزيمات غير المتحركة .

د - خلق كائنات دقيقة لا تستطيع هدم الملوثات المستهدفة فقط ولكن تستطيع كذلك مقاومة المثبطات عند الموقع والتي تمنع الانهيار بواسطة الكائنات الدقيقة المتوطنة . العديد من المواقع الصناعية تحتوي على تركيزات عالية من المعادن الثقيلة والمركبات العضوية المخفلة أو مواد أخرى تخفض من التطور الميكروبي أو قد يكون تركيز المركب المستهدف نفسه عاليا جدا حتى يسمح بنشاط البكتريا أو الفطريات الموجودة .

هـ - خلق كائنات دقيقة قادرة على العمل على سلسلة عريضة من المركبات الملوثة.

و - تطوير سلالات تلتصق أو تدمص بشكل قليل على الأسطح الصلبة الموجودة في الأراضي أو الطيقة الصلبة المائية مما يجعلها أكثر مقدرة على الانتقال إلى مواقع بعيدة بمسافة عن نقطة الحقن .

معظم التقديرات الوراثية أو المحددات الوراثية للبكتريا توجد على الكروموسوم الفردي الدائري . بالإضافة إلى ذلك فإن العديد من أنواع البكتريا تملك عناصر وراثية

صغيرة جدا تعرف بالبلازميدات التي تحمل بعض من المحددات الوراثية للكائنات الحية ولا تعتبر البلازميدات محددة لبقاء الخلية ولكنها ذات تتابعات مؤثرة في العديد من تتابعات التمثيل الهيمى . الإنزيمات التي تساعد الانهيار في مركب معين قد تشفر بواسطة الجينات الكروموسومية أو بواسطة الجينات على البلازميد أو جزئيا بواسطة الجينات الكروموسومية وجزئيا بواسطة جينات البلازميد .

البكتيريا قد تتبادل المادة الوراثية بثلاثة طرق : الاستساخ Transduction أو التحول Transformation أو الاقتران Conjugation . التبادل الجيني في الاستساخ يعال بواسطة للبكتريوفاج بينما التحول يوقف لفرد الحمض النووى DNA بواسطة تحلل نوع بكتيرى وامتصاص بواسطة الآخر . في الاقتران فإن الحمض النووى DNA ينتقل من خلية إلى خلية أخرى خلال انبوبة الاقتران التي تربط الخليتين . إنشاء أو خلق سلالات بكتيرية بواسطة التحول أو الاستساخ أو الاقتران يطلق عليه الهندسة الوراثية في الداخل In vivo وهى تعنى إعادة ترتيب وراثى في الكائنات الحية . على العكس فإن الهندسة الوراثية في الخارج In vitro قد تتضمن فصل الحامض النووى DNA من الخلية عن طريق معاملتها بإنزيم خاص مقيد هو الاندونيوكليز لكسر جزء DNA وإعادة ربط أجزاء الحمض DNA بإنزيم DNA Ligase لإعطاء تتابع جديد من قواعد النيوكليوتيدات وإعادة إدخال هذا الجرى الهجين في خلية بكتيرية مناسبة حيث تتضاعف فيها وتعتبر عن نفسها . اندماج البروتوبلاست والانتقال التي تحول ماوراء الجين قد تستخدم كذلك لتكوين كائنات ذات صفات جديدة . بروتوبلاست البكتريا عبارة عن خلايا ذات طبقة حادة خارجية من الببتيدجلايكان التي أزيلت انزيميا واندماج هذه البروتوبلاستات قد يؤدي الى إعادة ترتيب وراثى : الناقلات Transposons عبارة عن تتابعات قصيرة لقواعد DNA التي يمكن أن تغرس في الداخل في مواقع عديدة في تضاعف جزيئات الحمض النووى " دنا DNA " .

لقد كانت البلازميدات محل اهتمام كبير كوسائل لخلق بكتريا جديدة . هذا الاهتمام نشأ من العديد من الجينات التي تنشأ من البلازميد والتي تشفر الإنزيمات ذات الأهمية في الانهيار الحيوى . هذه تعرف ببلازميدات التمثيل الهيمى وهى تعطى البكتريا التي تحتويها القدرة على هدم بعض المركبات . نوع البلازميد ذات الاهتمام الخاص ذلك الذى يستطيع النقل من كائن إلى كائن آخر وبعض منها يستطيع النقل بين السلالات شديدة القرابة فقط (البلازميد ذات المدى العوائلى الضيق) ولكن البلازميدات الأخرى تنقل حرة بين الأنواع والأجناس المختلفة . الأخيرة هي البلازميدات ذات المدى العوائلى العريض والتي تتضاعف في الخلايا التي أدخلت فيها ومن ثم فإن المعلومة الوراثية قد تنتقل لأنواع غير متشابهة . فقد تم الكشف عن بلازميدات التمثيل الهيمى التي تشفر الإنزيمات التي تساعد فى هدم ABS's والبنزوات والكلورونزوات والنيغيسين ومركب ٤ كلوروفينيل

والكلوروأسيات والسبارا - كريزول ومبيد ٤,٢ - د والنفثالين والأوكتان والباراثيون وكذلك الفينانثرين والسرين والتولوين وغيرها من المركبات وقد وجد في أنواع بسيدوموناس والكالجينات واكتنوبلكتر وكذلك فلافوبكتريوم والبيجريك والكلبيسيلا والموراكسيلا وكذلك الأثرولبكتر (Sayl et al., 1990). بعض البلازميدات التي تشفر أنشطة الهدم التي انتقلت من نوع بكتيري إلى النوع التالي مدونة في الجدول (٩-٢). مستقبل البلازميد في بعض الحالات يكون نوع مختلف في نفس الجنس كمصدر للبلازميد ولكن في بعض الأحيان فإن النقل يتضمن جنس مختلف. في العديد من الحالات يمنع البلازميد على المائل الجديد مقدرة على تمثيل المركب ولكنه لا يستخدم كمصدر للكربون للنمو. في حالات أخرى يكتسب للمستقبل المقدرة على النمو على الجزيء الذي لم يكن يستطيع تمثيله قبلًا.

جدول (٩-٢) : الجينات وليدة البلازميد التي انتقلت من نوع بكتيري إلى نوع آخر

Activity encoded by plasmid that is transferred	Activity of bacterial recipient of plasmid	Reference
2,4 - D Degradation	Metabolism but not growth on 2,4-D	Friedrich et al. (1983)
Benzene metabolism	Growth on benzene	Irie et al. (1987)
Haloacetate dehalogenase	Metabolism but not growth on chloroacetate	Kawasuki et al. (1981)
Naphthalene metabolism	Metabolism but not growth on naphthalene	Oh et al. (1985)
3-Chlorobenzoate metabolism	Growth on chlorophenols	Reineke et al. (1982)
Five catabolic pathways	Growth on chlorobenzoates	Rajo et al. (1987)
TCE cometabolism	Degradation of TCE	Winter et al. (1989)

لقد تم إنشاء سلالة من بسيدوموناس بيوتيدا قادرة على إجراء التمثيل المكثف للبنتاكلورو أنثيان في المزرعة الميكروبية (Wackett, 1990). لقد تم عمل قرين لبكتريا بسيدوموناس بيوتيدا قادرة على إجراء معدنة لحظية للبنزين والتولوين وبارا-زيلين. لقد تم عمل سلالة مع بسيدوموناس قادرة على استخدام TNT كمصدر للكربون والنيتروجين ومن ثم تنمو على المركب وقد اشتقت من مزرعة تستخدم المركب فقط كمصدر للنيتروجين. بالإضافة إلى ذلك تم عمل عزلة من بكتريا بسيدوموناس بيوتيدا قادرة على الهدم المكثف لمركب TCE. الإصدارات الخاصة بالبكتريا التي نحصل عليها

ووجدت نشطة في الانهيار الحيوى وتحمل المعادن الثقيلة التى وجدت عند مواقع النفايات الضارة جاءت من إحدى الدراسات التى أظهرت أن سلالة *Alcaligenes eutrophus* تم إنشائها ووجدت قادرة على هدم ٤,٢ - د وكذلك مشابهات داي ، ترى كلوروفينول كما وجدت تتحمل تركيزات عالية من النيكل والزنك - من التأثيرات الخاصة ما وجد من أن الجينات التى تشفر للنشاط التمثيلى (تحول المركبات العطرية المحتوية على الهالوجين إلى كاتيكولات هالوجينية) يمكن أن يشفر فى بكتريا قادرة على النمو على ناتج التمثيل للتصايفى الذى تكون بواسطة النوع الأول والنتيجة تصبح كائن جديد قادر على معننة المركب العطرى الهالوجينى الأصلى . بعض أنواع البكتريا الأخرى التى شكلت بالهندسة الوراثية مدونة فى الجدول (٩-٣) .

جدول (٩-٣) : النشاط الهدمى للبكتريا المهندسة وراثيا

Activity of parent cultures	Compounds metabolized by constructed bacteria	Reference
Biphenyl-grown <i>Acinetobacter</i> , 3-chlorobenzoate - grown <i>pseudomonas</i>	3-Chlorobiphenyl	Adams et al. (1992)
<i>Pseudomonas</i> using 4-chloro - 2-nitrophenol for <i>N,Alcaligenes</i> using haloaromatics	1-Chloro-2-nitrophenol used as C source	Bruhn et al. (1988)
Toluene - grown <i>pseudomonas putida</i> , benzoate - grown <i>p. alcaligenes</i>	1,4-Dichlorobenzene	Krockel and Fochr (1987)
Aniline - degrading <i>pseudomonas</i> , chlorocatechol - degrading <i>pseudomonas</i>	Chloroanilines	Larorre et al. (1984)
4-Chlorophenol - utilizing <i>pseudomonas</i> , phenol - utilizing <i>alcaligenes</i>	2- and 3- Chlorophenols	Schwieh and Schmidt (1982)
Biphenyl - grown <i>pseudomonas putida</i> , 4-chlorobenzoate - grown <i>p. cepacia</i>	Dichlorobiphenyls	Havel and Reineke (1991)

لذلك فإن الهندسة الوراثية تبشر بالحصول على كائنات حية ذات أنشطة هدمية جديدة وغير موجودة . هذا ولو أن امتلاك هذه الخواص التمثيلية الهدمية الجديدة لا تؤدي إلى نجاح المعالجة الحيوية فقط إذا كان هذا الكائن المتميز يتوكل مع الضغوط والإجهادات في البيئات التي سيتم إدخاله فيها . في الوقت الحالي تم إجراء قليل من الاختبارات مع عينات بيئية . لقد أجريت التجارب على سلالة بسيدوموناس بيونيدا التي تهم ٥,٢,٣,٢ - تتركز كلورو بيفينيل (PCB) في روبة التربة وعمل سلالة B. cepacia التي تحطم TCE في الماء الأرضي وعينات راسب الطبقة الصلبة المائية . التقييمات تحت الظروف الحقلية العقلانية مازالت مطلوبة . هذا ولو أن الكائنات المهندسة وراثيا التي حققت نجاحات تكنولوجية وفي التمثيل الهدمي شجعت قدرات المجتمع على تحطيم الملوثات في البيئات الطبيعية . في المفاعلات الحيوية التي تكون هذه الاجهادات أقل أهمية فإن تيسر الكائنات من صنع الإنسان لهدم المركبات محل الاهتمام لا بد أن يكون لها تأثيرات فورية أكثر .

REFERENCES

- Acce, M., Moore, C.R., and Alexander, M., Sol Biol. Biochem. 20, 509-515 (1988).
- Alexander, M., Annu. Rev. microbial. 35, 113-133 (1981).
- Atlas, R.M., CRC Crit. Rev. Microbiol. 5, 371-386 (1977).
- Barles, R.W., Daughton, C.g., and Hsieh, D.P.H., Arch. Environ. Contam. Toxicol. 8, 647-660 (1979).
- Bell, R.G., and Bole, J.B., J. environ. Qual. 7, 193-196 (1978).
- Bruhn, C., Bayly, R.C., and Knackmuss, H.J., arch. Microbial. 150, 171-177 (1988).
- Cattaneo, M.V., Masson, C., and Greer, C.w., Biologradation 8, 87-96 (1997).
- Clark, C.G., and Wright, S.J.L., Soil Biol. Biochem. 2, 19-26 (1970).
- Compeau, G.C., Mhaffey, W.D., and Patras, L., in "Environmental Biotechnology for Waste Treatment" (G.S. Sayler, R. Fox, and J. W. Blackburn, eds.) pp. 91-109 Plenum. New York. 1991.

- Duque, E., Haidour, A. Godoy, F., and Ramos, J.L., J. Bacteriol. 175, 2278-2283 (1993).
- Duquenne, P., Parekh, N.R., Catroux, G., and Founiwer, C., Soil Biol. Biochem. 28, 1805-1811 (1996).
- Edmonds, R.L., Appl. Environ. Microbial. 32, 537-546 (1976).
- El Fantroussi, S., Mahillon, J., Naveau, H., and Agathos, S.N., Appl. Environ. Microbial. 63, 806-822 (2997).
- Focht, D.D., and Brunner, W., appl. Environ. Microbial. 50, 1058-1063 (1985).
- Fuller, M.E., Mu, D.Y., and Seow, K.M., Microbl. Ecol. 29, 311-325 (1995).
- Goldstein, R.M., Mallory, L.M., and Alexander, M., Appl. Environ. Microbial. 50, 977-983 (1985).
- Havel, J., and Reineke, W., FEMS Microbiol. Lett. 78, 163-169 (1991).
- Hepple, S., Traqns. Br. Mycol. Soc. 43, 73-79 (1960).
- Irie, S., Shirai, K., Doi, S., and Yorifuji, T., Agric. Boil. Chem.. 51, 1489-1493 (1987).
- Ismailov, N.M., Mikrobiologiya 54, 835-841 (1985).
- Johson, A., McLaughlin, M., Cook, F.D., and Westlake, D.W.s., Appl. Microbil. 27, 166-171 (1974).
- Kawasuki, H., Tone, N., and Tonomura, K., Agric. Boil. Chem.. 45, 29-34 (1981).
- Krockel, L., and Focht, D.D., Appl. Environ. Microbial. 53, 2470-2475 (1987).
- Kunc, F., and Rybraova, J., Soil Biol. Biochem. 15, 141-144 (1983).
- Lamar, R.T., Davis, M.W., Dierich, D.M., and Gacer, J.A., Soil Biol. Biochem. 26, 1603-1611 (1994).
- Lsan, D., and Lanar, R.T., Appl. Environ. Microbial. 62, 2045-2052 (1996).
- Madse, E.L., and Alexander. M., Sokl Sci. soc. Am. J. 46. 557-560 (1982).
- Mallory, L.M., Yuk. C.S.Lang. L.N., and Alexander, M. Appl. Environ. Micro bol. 46, 1073-1079 (1983).

- Milhomme, H., Vega, D., Marty, J.L., and Bastide, J., *Soil Biol. Biochem.* 21, 307-311 (1989).
- Munakata-Marr, J., Mccarty, P.L., Shields, M.S., Reagin, M., and Francesconi, S.C., *Environ. Sci. Technol.* 30, 2045-2052 (1996).
- Natsch, A., Keel, C., Troxler, J., Zala, M., von Albertini, N., and Defago, G., *Appl. Environ. Microbiol.* 62, 33-40 (1996).
- Oh, S., Quensen, J., Matsumura, F., and Jonose, H., *Environ. Toxicol. Chem.* 4, 21-27 (1985).
- Pieper, D.H., Timmis, K.N., and Ramos, J.L., *Naturwissenschaften* 83, 201-213 (1996).
- Reneau, R.B., Jr., and Peittry, D.E., *J. Environ. Qual.* 4, 41-44 (1975).
- Ryan, T.P., and Bumpus, J.A., *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 31, 302-307 (1989).
- Subba-Rao, R.V., Rubin, H.E., and Alexander, M., *Appl. Environ. Microbiol.* 43, 1139-1150 (1982).
- Timmis, K.N., Steffan, R.J., and Unterman, R., *Am. Rev. Microbiol.* 48, 525-557 (1994).
- Venosa, A.D., Suidan, M.T., Wrenn, B.A., Stohneier, K.L., Haines, J.R., Eberhart, B.L., King, D., and Holder, E., *Environ. Sci. Technol.* 30, 1764-1775 (1996).
- Weir, S.C., Dupuis, S.P., Providenti, M.A., Lee, H., and Trevors, J.T., *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 43, 946-951 (1995).
- Wong, P.T.W., and Griffin, D.M., *Soil Biol. Biochem.* 8, 215-218 (1976).
- Zaidi, B.R., Stucki, G., and Alexander, M., *Environ. Toxicol. Chem.* 7, 143-151 (1988b).
- Zaidi, B.R., Murakani, Y., and Alexander, M., *Environ. Sci. Technol.* 23, 859-863 (1989).

ناتبا : المعالجة الحيوية للمعادن وغيرها، من الملوثات غير العضوية

الأراضي والرواسب المائية ، غزوات الصرف ومصادر المياه يحدث لها تلوث متكرر بالمعادن وأشياء المعادن والسيانيد والفترات ونيوكليدات الإشعاع . قد يحتوى موقع واحد على العديد من هذه الملوثات وفي الغالب نحوى البيئات على ملوثات عضوية والتي تعتبر من وجهة نظر المعالجة الحيوية تحتوى على عدد من هذه السموم غير العضوية . هذه السموم قد تنشأ من عمليات المناجم وتنقية أو تكرير الخامات أو الحماة التي تنتشر على الأرض والغبار الطائر من المحارق وتجهيز المواد المشعة والبطاريات وطلاء المعادن أو صناعه المعدات الكهربائية ومواد الطلاء والمبيدات أو المواد الحافظة . المواد ذات الاهتمام تتضمن الرصاص الأيونى والكروميوم والزنق واليورانيوم والسلينيوم والزنك والزرنيخ والكالسيوم والذهب والفصة والنحاس والنيكل وكذلك الفترات والسيانيد .

على عكس ما يحدث مع الانهيار العضوى أو الحيوى للمركبات العضوية والتي تحطم الجزيئات والمعادن وأشياء المعادن لا تتحطم بواسطة العمليات الميكروبية . هذا ولو أن الجزيء الذى يحتوى على المعدن أو شبيه المعدن أو الحديد قد يتحور ولا يتحرك أو يفقد سميته ومن ثم فإن المعالجة الحيوية قد تكون ذات جدوى . كذلك فإنه على عكس الانهيار الحيوى للمركبات العضوية فإن آثار منها قد تنفذ من البيئة الملوثة حيث تتحول إلى ثاني أكسيد الكربون أو الميثان ولو أن المعالجة الحيوية لمعظم المعادن وأشياء المعادن Metalloids لا تؤدي إلى التخليص ومع ذلك فإن العمليات الميكروبية قد تؤدي إلى معالجة جيدة أو فى بعض الأحيان تحقق معالجة كاملة للبيئة الملوثة

المسارات الرئيسية التي قد تتحقق بها هذه المعالجات تتضمن الامتصاص الحيوى والتراكم الحيوى والاختزال والذوبانية (من الشائع أن يرتبط بأكسدة الكبريتيدات أو أيون الحديدوز) والترسيب والمثيلة . لقد تطورت بعض التكنولوجيات بشكل كامل واصبحت الآن فى التطبيق العملى والميدانى . البعض الآخر مازال فى مرحلة البحث ويجب أن يؤخذ فى الاعتبار فى مرحلة التطوير .

الامتصاص والتراكم الحيوى Biosorption and bioaccumulation

الامتصاص الحيوى Biosorption يشير إلى الامتصاص السالب للمعادن بواسطة الخلايا الميكروبية . هذا الامتصاص سلبى بسبب أن الطاقة غير مطلوبة . فى الحقيقة فإن الكتلة الحيوية فى الامتصاص الحيوى فى الغالب غير حية Nonviable وبعض العمليات تعتمد على الخلايا غير الحية أو المقتولة عن عمد والأخرى تستخدم الكتلة الحيوية التي تحتوى على نسبة مئوية عالية من الخلايا الحية . هذا الارتباط للملوثات غير العضوية مازال يستخدم أو يؤخذ استخداًه فى الاعتبار مع المعادن وأشياء المعادن والنيوكليدات

الإشعاعية . الامتصاص الحيوى يتميز بالسرعة ونوع مناسب من الكتلة الحيوية ومن ثم فهو قادر على إزالة نسبة عالية من الكاتيونات المعدنية من تيار الصرف العادم .

الكائنات الحية التى تقوم بعمل الكتلة الحيوية قد تكون بكتريا أو فطريات خيطية أو خمائر أو طحالب . اختيار الكائنات ذات أهمية خاصة بسبب الاختلافات العريضة فيما بينها فى المقررة على الامتصاص أو قابليتها للمعدن .سمية المعدن على الكائنات الدقيقة ليس من العيوب فى عمليات الامتصاص الحيوى بسبب عدم حيوية الكتلة الحيوية قد تستخدم عندئذ . بعض الكائنات الدقيقة التى يحدث فيها تراكم لكميات كبيرة من المعادن والنيوكليدات الإشعاعية مدونة فى الجدول (٩-٤) .

جدول (٩-٤) : الكائنات الدقيقة التى تقوم بتراكم المعادن والنيوكليدات الإشعاعية

Microorganism	Element	Uptake (% of dry weight)
Zoogloea sp.	Co	25
	Ni	13
Citrobacter sp.	Cd	170
	U	900
Bacillus sp.	Cu	15
	Zn	14
Chlorella vulgaris	Au	10
Rhizopus arrlizus	Pb	10
	Ag	5.4
	Hg	5.8
Aspergillus niger	Th	19

* From Gadd (1992)

الامتصاص الحيوى لليورانيوم والزنك والرصاص والكانسيوم والكوبالت والنيكل والنحاس والزنك والزرنيق والثاليوم والسترونشيوم والفضة والمنجنيز وغيرها قد درست . أظهرت هذه الدراسات أن درجة الامتصاص تتفاوت بشكل ملحوظ مع المعدن وكذلك فيما بين الكائنات الدقيقة . مع بعض الكاتيونات والكائنات الدقيقة تكون درجة الإزالة كبيرة جدا كما هو واضح فى بيانات الجدول (٩-٤) : مع المعادن والكائنات الأخرى لا يرتبط إلا القليل . بسبب أنه ليست جميع المعادن تمتص بواسطة الخلايا أو الكتلة الحيوية لكائن خاص فإن الارتباط قد يكون اختياري . فى بعض الحالات التى يكون فيها المعدن متاح وحتى الملوث قد يمكن استرجاعه من الكتلة الحيوية وإعادة استخدامه .

فى الغالب فإن الامتصاص الحيوى ينتج من تكوين معقدات المعدن - المركب العضوى مع مكونات جدر الخلايا الميكروبية وقد ينتج من المعقدات مع الكبسولات أو البوليـمرات خارج الخلايا المخلفة وتخرج بواسطة الكائنات الدقيقة . قد تنتج من الكاتيون المعدنى المشحون إيجابياً والذي يمسك الكترولستاتيكا بواسطة المجاميع الفعالة المشحونة سالبياً فى الجدر والكبسولات أو البوليـمرات . ميكانيكيات الامتصاص ومكونات الخلايا تشترك فى الامتصاص وهى فى العادة غير معروفة ولو أن العديد من الأبحاث أجريت على هذه الميكانيكيات. بالإضافة إلى ذلك فإن الكاتيونات المعدنية من المحلول قد تشترك ببساطة فى ترسيبها على الكتلة الحيوية .

لقد أخذ فى الاعتبار اقترابات عديدة لتحقيق إزالة فعالة للمعادن اعتماداً على مصادر غير مكلفة للكتلة الحيوية لامتصاص الملوثات . حماة مياه الصرف الصحى وكتلة الطحالب والسيلنو بكتريا فى الأوساط المائية الطبيعية وتحت الإدارة والخمائر مثل ساكاروميسيزيرفيسيا من تخمرات الكحول أو الكتلة الميكروبية من بعض عمليات التخمر الأخرى فى الصناعة متاحة عادة وبتكلفة قليلة . الحماة فى عملية تنشيط الحماة فى معاملة مياه الصرف الصحى تزيل نسبة عالية من الكاتيونات السامة فى المحلول . على نفس المنوال فإن كتلة الطحلب أو السيانوبكتريا فى المتدفق يمكن تنشيطها عن طريق الإضافات المستعمدة للمغذيات من الصرف المعالج ومن ثم فهى تصبح قادرة على إزالة كميات كبيرة من النحاس والزنك والكانميوم والرصاص والنيكل والزنابق من المحلول . الكتلة الحيوية التى تستخدم للامتصاص تكون غير قابلة للحركة على بعض الأسطح الخاملة والخلايا غير المتحركة سوف تزيل الكاتيونات من المحلول (Gadd , 1992) والخلايا الثابتة قد تكون فى الجيل كما فى حالة البولى اكريلاميد والمحلول الملوث يسمح بعلامسة سطح الجيل (Pons et al.,1993) . لقد استخدم أنواع عديدة من الأفلام الحيوية Biofilms لمعالجة الماء الملوث الذى يتأى فى تلامس مع هذه الأفلام الحيوية (Summers , 1992) . بالإضافة إلى ذلك فإن الحصائر الطافية التى تتكون من مخلوط من الطحالب والسيلانو بكتريا والبكتريا التى لا تقوم بالبناء الضوئى وجدت قادرة على امتصاص الكاتيونات المعدنية من المحلول .

العديد من المركبات الخاصة والمتميزة وجدت متاحة لأغراض الامتصاص الحيوى. أحد المركبات يستكون فى الأساس من الباميلليس التى تعامل مع القلوى لزيادة قدرات امتصاص المعدن والخلايا المعاملة حينئذ لا تتحرك فى كريات أو مرادد البولى إثيلين أمين . الأخرى تحتوى على طحلب غير حي غير متحرك فى السليكاجيل أو بعض المواد الصلبة الأخرى . عندما توضع فى أعمدة ذات مرادد ثابتة فإنها تزيل الكاتيونات المعدنية من المياه العادم . المادة الثالثة تتكون من ريزوبس أرهيزس الجافة بالتجميد وغير متحركة فى ٠,٧ - ٠,٨٥ ملليمتر حجم الجسيمات . هذه الكتلة الحيوية للقطر اختبرت لإزالة اليورانيوم . المنتج الرابع يحتوى على مخلوط من الكائنات الدقيقة غير المتحركة

فى مرافد أو كريات البولى سلفون وهذا التجهيز تم تقييمه لإزالة الزنك والمنجليز
(Brierley , 1990) .

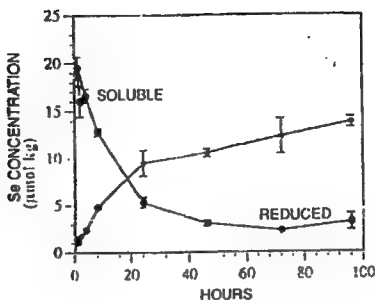
من لشواهد والبراهين الملحوظة استخدام الامتصاص الحيوى فى معالجة ماء
الصرف المحتوى على عناصر أو معادن ثقيلة من منجم معالجة الذهب الذى يصرف
يومية ١٥ مليون لتر . نظام إزالة الكاثيونات السامة يتضمن سلاسل من الملامسات
Contactors الحيوى الدوارة أو الأقراص الكبيرة التى تم ربطها بغيلم حيوى من أنواع
بسيديموناس . هذه الكتلة الحيوية تعمل على خفض تركيز كاثيونات المعدن السامة خاصة
النحاس والحديد فى المحلول بما يزيد عن ٩٥% وعمل صرف فى التنازل بعد الامتصاص
الحيوى مما يعضد عملية صيد الأسماك (Whitlock , 1990) .

لقد نشر العديد من الأراء عن الامتصاص الحيوى بواسطة (Brierley 1990) و
Gadd , 1992 و Macaskie and Dean , 1989 .

فى بعض الحالات فإن امتصاص الكاثيونات المعدنية تكون عملية تتطلب طاقة
وتكون مرتبطة بالكائنات الدقيقة الحية ذات القدرة الفعالة على التمثيل . يطلق على هذه
العملية التراكم الحيوى أو Bioaccumulation إذا كان المعدن موجودا فى النهاية داخل
الخلية والكائن حي فإن الامتصاص قد يمثل التراكم الحيوى . أظهرت الأبحاث المعملية
أن البكتيريا والفطريات والمطحالب تقوم بهذه العمليات التى تعتمد على الطاقة ولكن ليس
مؤكدًا أى المعدن سترز فى التراكم الحيوى بواسطة الكائنات الحية أو فى الحقيقة ما إذا
كانت تمثل امتصاص حيوى أو ظواهر التراكم الحيوى .

الاختزال Reduction

لقد عرف من زمن بعيد أن الكائنات الدقيقة يمكن أن تجرى اختزال سلسلة عريضة
من الأيونات غير العضوية والكاثيونات . من الأمثلة المعروفة جيداً للأيونات غير
المعدنية لنترات والمسلقات والكربونات والتى تختزل ميكروبيولوجياً . أظهرت الدراسات
المبكرة أن بكتريا التربة والفطريات قادرة على اختزال الأيونات مثل As و V و E و S
و Mo و Mn O₂ والكلورات وقد لوحظ أن التحضيرات الإنزيمية من البكتريا تقوم
باختزال As و Pb و Cu و Mo و U و Se و Bi و Te و Va و Mn و Fe و W و Os
و Ru لقد ذكرت البحوث الحديثة على بعض من هذه الأيونات وكذلك العناصر
الأخرى مثل Hg و Cr . الاختزال يحول الحالة ذات الأكسدة العالية للعنصر إلى حالة
أقل مثل تحويل Hg (N) إلى Hg (O) و Hg (III) إلى Fe (II) و Fe (VI) إلى Se إلى
Se(IV) و Mn (IV) إلى Mn (II) و U (VI) إلى U(IV) و As (V) إلى As (III)
تحول Se موضع فى الشكل (٩-٤) .



شكل (٩-٤) : تحول Se الذائب إلى Se المختزل في راسب الأرض الرطبة (مأخوذة من Zhang and Moore , 1997)

الكائنات الدقيقة التي تجرى هذه الاختزالات تأتي من العديد من الأجناس والتحولات التي ترتبط بفسولوجى الكائنات الدقيقة بعدة طرق هي :

أ - بعض التفاعلات تحفز إنزيمياً والبعض الآخر ينتج من الإخراج الخاص للكائن الذى يقوم باختزال المركب الذى تحول لا حيويًا الأيون أو المركب المعدنى من حالة الأكسدة العالية إلى المنخفض .

ب- من بين التفاعلات التي تحفز إنزيمياً فإن البعض يعمل كنور في فسيولوجى الكائن من خلال العمل كمستقبل للإلكترونات الطفرى ويسمح للنمو والكثير يعمل مثل وظائف الأكسجين للكائنات الهوائية ، جزيئات عضوية بسيطة للكائنات الدقيقة التي تقوم بالتخمير ، السلفات لفقد السلفرة *Desulfovibrio* ، النتريت لبيكتريا فقد النتربة *Denitrifying* وثانى أكسيد الكربون لبيكتريا الميثان . البعض الآخر ليس له دور معروف في فسيولوجى الأنواع المسنولة وتعمل فقط اختزالات عرضية أو بالصدفة مندمجة مع الأكسدة الإنزيمية أو الميكروبية لبعض المواد الوسيطة .

كى تحدث الاختزال لابد من توفر مصدر للطاقة . مصدر الطاقة هذا فى العادة يكون عضوى ولكنه قد يكون غير عضوى . التحولات عادة وليس دائماً تثبط بواسطة الأكسجين . بعض الاختزالات تحدث طبيعياً فى الأرضى والرواسب والمياه خاصة يكون

الأكسجين غائب، وفي الغالب تكون التحولات بطيئة جداً أو تكون أكثريتها في الصورة المؤكسدة للعنصر المتبقى حيث أن هذا التوسط (مثل المعالجة) تكون مطلوبة بما يسمح بتحول مكثف وأكثر سرعة .

من منظور النواحي للتوكسيكولوجية والبيئية تكون الاختلالات هامة لأسباب ثلاثة :
الاختلالات قد تغير :

أ - السمية .

ب - الذوبانية في الماء .

ج - حركة العنصر .

بكميات أخرى تكون أحد حالات الأكسدة سامة ولكن الصورة المختزلة تكون أقل أو غير سامة عند التركيزات البيئية ، أحد المركبات يكون على الذوبانية في الماء بينما الأخر يكون قليل الذوبان جداً ، واحد من المركبات يبقى مع المواد الصلبة للتربة أو الراسب ومن ثم يكون غير متحرك بينما الثاني لا يملك ومن ثم يصبح متحركاً . الزيادة في الذوبان في الماء والحركة يمكن استغلالها للمعالجة الحيوية للصور غير الذاتية من العنصر في التربة بسبب أن ناتج الاختزال سوف يتحرك بعيداً عن المواد الصلبة وفي الماء . على العكس فإن النقص في الذوبانية للعنصر نتيجة للاختزال قد يستخدم لإزالته من المياه السطحية أو الأرضية . في بعض الحالات يكون ناتج الاختزال متطاير كما في حالة اختزال النترات إلى N_2 أو $Hg(II)$ إلى $Hg(O)$ وفقد العنصر من التربة أو الماء (كما هو الحال مع النترات) أو (كما يحدث مع الزئبق) وقد يكون أساس المعالجة الحيوية .

الاستخدام أو إمكانية استخدام تفاعلات الاختزال في المعالجة الحيوية سوف تناقش عند تناول كل عنصر على حدة .

الذوبانية / الأكسدة Oxidation / Solubilization

الأكسدة الميكروبية قد تكون أساس المعالجة الحيوية . تفاعل الأكسدة لأذى جنب الاهتمام والذي يستخدم علماً هو المرتبط بأكسدة الكبريتيدات والحديدوز $F(II)$ والكبريت العنصري . هذا ولو أنه اقترح أن البكتيريا التي تؤكسد الزرنيخات إلى زرنيخات $As(III)$ إلى $As(V)$ قد تستخدم لتحفيز إزالة الزرنيخ من ماء الصرف المحتوى على الزرنيخ لأن الحديدك $Fe(III)$ الذي يضاف لماء الصرف يرسب كثير من الزرنيخات عن الزرنيخات (William & As(III) Siluer, 1984) .

عندما تصبح الخامات المحتوية على الكبريتيد في متناول الكائنات الدقيقة ومع وجود الأكسجين فإن البكتيريا ذاتية التغذية على الكيمائيات أو Chemoautotrophic bacteria

من الجنس *ثيوباسيليس فيروكسيدانس* تتضاعف بشكل متكرر . هذه البكتريا تستخدم الكبريتيدات أو في حالة *الثيوباسيليس* تستخدم كلا الكبريتيدات والحديد (III) Fe في الخامات كمصادر للطاقة . منتجات أنشطة هذه البكتريا هي حامض الكبريتيك والحديد وكية حامض الكبريتيك قد تكون كبيرة جداً في بعض المناطق تجعل المياه المجاورة ذات حامضية عالية . للحامضية تؤدي كذلك إلى ذوبان البوتاسيوم والكالسيوم والتي لا تعتبر من الملوثات ولكنها تذيب كذلك للكانسيوم والزنك والنيكل والرصاص والسليسيوم والألمونيوم والفضة وغيرها من العناصر . الحموضة والافراد خارج السيطرة والتحكم للكائنات المعدنية هي نفسها تمثل مشاكل كبيرة في العديد من المناطق . هذا ولو أنه عند السيطرة عليها فإن هذه التحولات قد تكون مفيدة . العملية المتحكم فيها أو تحت الإدارة يطلق عليها الروقان الحيوى (Brierley & Ehrlich, 1990) .

الروقان الحيوى قد استخدم في عدد من التطبيقات وكمثال عند استخدام هذا الاقتراب لإزالة النحاس من مواقع مقالب القمامة الغنية بالنحاس ، وبواسطة نشاط *الثيوباسيليس فيروكسيدانس* ، *الثيوباسيليس فيروكسيدانس* لإذابة الرصاص والزنك واليورانيوم والنحاس في الرواسب لغنية بالمعادن . *الثيوباسيليس فيروكسيدانس* كانت أساس إزالة الحديد في معالجة مياه المناجم الحامضية كما أن أكسدة الحديد بواسطة البكتريا قد تساهم في إزالة الحديد عند معالجة المياه للحامضية في الأراضي الرطبة المنشأة . لإزالة المعادن من الحماة الملونة قد يضاف الكبريت العنصري أو البيريت حيث تتم أكسدة الكبريت بواسطة *الثيوباسيليس* إلى حامض كبريتيك والذي يقوم بدوره بإذابة الملوثات المعدنية (Jordan et al., 1996) .

الترسيب Precipitation

بعض الاقترابات الخاصة بالمعالجة Remediation تعتمد على الترسيب إذا كان الأيون المعدني ذائباً ولكنه يتفاعل مع منتج التمثيل الميكروبي لإنتاج المثلث غير الذائب في الماء فإن إزالة هذا الراسب النهائي يكون المعالجة . يوجد نوعان من الترسيب وثيقى الصلة ببعضهما هما الكبريتيدات والفوسفات بسبب أن الميكروبات الدقيقة تحت الظروف المناسبة تنتج كبريتيد الأيدروجين H_2S من السلفات والفوسفات غير العضوى من مركبات الفوسفور العضوية . استتباعاً لذلك العمل فإن كبريتيد الأيدروجين والفوسفات تكون مشتقات غير ذائبة مع عدد من الأيونات المعدنية .

الكبريتيد غير الذائب قد يزال بواسطة ترسيب بسيط أو ترشيح أو يمكن فصله بواسطة الطرد المركزي . اختزال السلفات يتطلب تحلل لا هوائى Anaerobiosis ومصدر مثير وسهل من المادة العضوية والتي قد تكون بقايا نباتات متحللة أو السماد البادى الحيوى أو شرس الجبن أو أى مركب بسيط مثل الميثانول والإيثانول أو حمض الكتيك . الكائنات الدقيقة الممسولة هي البكتريا المختزلة للسلفات وخاصة أنواع نازعة

الكبريت Desulfovibrio . مع هذه الخطوات يصبح في الإمكان تكوين كبريتيدات غير ذائبة للزنك والرصاص والنيكل والكروم والكلاديوم والنحاس والحديد والزنك والبريق والعناصر الأخرى .

الاختزال الميكروبي للسلفات بغرض المعالجة ذات أهمية في حالة استخدام الأرض الرطبة لإزالة المعادن من الأحماض وكربون المناجم من الصرف وغيره من المياه الملوثة بالأيونات السامة والسلفات . مصادر الطاقة للكائنات الدقيقة تتضمن المادة العضوية في الرواسب ، المواد العضوية المضافة و/أو المواد الكربونية التي تنتج من نبات ذيل القط أو غيرها من النباتات النامية في الأرض الرطبة . يمكن تحقيق الإزالة المكثفة للزنك والكلاديوم والنحاس والرصاص والفضة والزنك والحديد والمنجنيز بواسطة الاستخدام المناسب للأراضي الجافة (Farmer et al., 1995) . الترسيب على صورة كبريتيدات ليس الميكانيكية الوحيدة لإزالة المعادن في الأراضي الرطبة وقد يشترك في العملية الامتصاص والأكسدة والعمليات اللا حيوية والحيوية .

لقد تم النصح باستخدام أنواع عديدة من المفاعلات لإزالة المعادن بواسطة وسائل إنتاج الكبريتيد بواسطة البكتيريا المختزلة للسلفات . لقد تم تعميم هذه المفاعلات لإزالة النحاس والزنك والنيكل من المياه الناتجة من مناجم الذهب الوفيرة وقد تم تحقيق إزالة كبيرة لهذه الكاتيونات في إحدى تجارب التقييم على المستوى الصغير . لقد أدى الاستخدام في المعمل لمفاعل حيوي مع الكائنات كمصدر للطاقة إلى إزالة مكثفة للكلاديوم والرصاص والنحاس . الكبريتيد المتكون بواسطة هذه الكائنات اللا هوائية استخدمت لتنقية الماء الأرضي الملوث بالمعادن والذي تم ضخه خلال نظام للمعالجة الحيوية .

معالجة المعادن نتيجة لتكوين الفوسفات غير العضوية ميكروبيا أخذت في الاعتبار كذلك . هذا الاقتراب يعتمد على انقسام جليسرول - 1 - فوسفات بواسطة أنواع Citrobacter أو الترياي بيوتيل فوسفات بواسطة أنواع بيسيدوموناس وهذا الأخير عبارة عن منسوب عام ناتج من تجهيز اليورانيوم والفوسفات غير العضوي يقوم حينئذ بترسيب اليورانيوم أو الرصاص في الماء العادم .

المثيلة Methylation

الكائنات الدقيقة تقوم بمثلة عدد كبير من العناصر بشكل يثير الدهشة والنواتج تتوقف على العنصر الذي يقبل مجاميع المثيل . لذلك فإن العنصر والذاد والتري والتترامثيل تتكون بعض من هذه النواتج ذات سمية عالية والعديد من التحولات ما هي إلا تفاعلات تنشيط . هذا ولو أنه إذا كان المنتج غير سام ومتطاير وإذا كان الماء أو البيئة الملوثة لا تحتوي على المعادن التي يمكن عمل مثلة لها لإنتاج مشتقات سامة فإن هذا النوع من التحول يمثل أساس المعالجة الحيوية . لقد تم اقتراح استخدام هذا الاقتراب لإزالة Se من

المياه الملوثة . تطبيق هذه الأنواع المختلفة من التحول مع العناصر المختلفة ملخص في الجدول (٥-٩) .

جدول (٥-٩) : العمليات التي قد تؤدي إلى المعالجة الحيوية للمعادن

Process	Metal, metalloid, ion
Biosorption	Ag, Au, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Ra, U, Zn
Biological reduction	Ag, As, Au, Cr, Hg, Mo, NO_3^- , Se, U
Abiotic reaction following microbial sulfate reduction	As, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn
Methylation	As

الملوثات الفردية Individual pollutants

لقد تم اقتراح اقترابات مختلفة ووسائل متباينة وفي بعض الأحيان نفذت عمليا لتحقيق المعالجة للمعادن وأشباه المعادن وغيرها من الملوثات غير العضوية . هذه الملوثات غير العضوية ستناقش كل على انفراد فيما يلي :

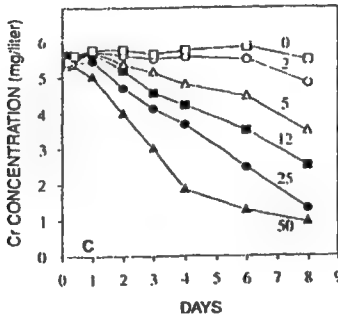
الكروميوم

لقد تم دراسة اقترابات لمعالجة التلوث بالكروميوم بشكل مكثف . العنصر قد يوجد في تراكيزات هامة من الناحية للتوكسيكولوجية في الصرف من أبراج التبريد أو من الماء البارد الناتج من محطات توليد الكهرباء وفي الأراضي والمياه الأرضية الملوثة . لقد اقترحت ثلاثة اقترابات : الامتصاص الحيوي ، الاختزال الإنزيمي ، الاختزال اللا حيوي المقترن مع الاختزال الميكروبي للسلفات .

الكروميوم قد يوجد على صورة Cr (VI) أو Cr (III) . الصورة سداسية التكافؤات تميز الكرومات ، الداى كرومات ، الكروميك تراهى لوكسيد أما ثلاثية التكافؤات تميز أكسيد الكروم وإيدروكسيدات الكروم كذلك . الكروميوم Cr (VI) سام وشديد الذوبان في الماء بينما الكروميوم Cr (III) أقل سمية بشكل كبير وأقل ذوباناً في الماء لحد كبير ومن ثم يكون أقل حركة إذا وجد في التربة . بسبب الاختلافات في الذوبانية للكروميوم Cr (VI) و Cr (III) فإن الاختزال سوف يسفر عن ترسيب العنصر ومن ثم يقلل من حركته وانتقاله . لقد عرف منذ زمن بعيد أن البكتريا في المزرعة تستطيع اختزال الكرومات والدايكرومات وهذه البكتريا عزلت بسهولة وبشكل عريض من الأراضي والرواسب والمياه الملوثة . الأنواع الكاليجينس ، باسيليس ، كومي باكتريوم ، انتيروباكتري ، إيشيرشيا وميكروكوكس ويسيدوموناس والفيريرو وغيرها وجدت تؤثر على الاختزال .

كلا الأنواع الهوائية واللاهوائية فعالة . بسبب سمية Cr (VI) فإن الكائنات محل الاختيار يجب أن تكون على درجة كبيرة من التحمل ولكن هذه العزلات أمكن الحصول عليها فعلا . تحت الظروف المناسبة فإن أكثر من ٩٩% من Cr (VI) تختزل . هذا بينما عند التركيزات العالية فإن النسبة المئوية للأيون السام الذى يختزل تقل بدرجة كبيرة (Deleo and Ehrlich , 1994) .

الاختزال الميكروبي قد يحدث بعدة طرق . كمثال التربة الملوثة بالكروميوم سداسى Cr (VI) يمكن أن تحلل بالسباح البلى وتغرق بالماء مما يؤدي إلى اختزال مكثف للأيون السام (الشكل ٩-٥) ، أو الماء المحتوى على الكروميوم قد يستخدم لدى التربة التى تم إصلاحها بالمادة العضوية والنشاط الميكروبي عندئذ يحول صورة الكروميوم سداسى التكافؤ إلى الكروميوم ثلاثى التكافؤ ومن ثم فإن المسائل المتدفق من التربة يحتوى على آثار ضئيلة فقط من العنصر (Losi et al., 1994b) .



شكل (٩-٥) : الاختزال اللاهوائى للكروميوم سداسى Cr (VI) فى التربة المغمورة المعحلة بالسباح الحيوانى عند صفر ، ٢ ، ٥ ، ١٢ ، ٢٥ ، ٥٠ كجم / هكتار . (مأخوذة من Losi et al., 1994a) .

لقد أدت إحدى الدراسات المعملية إلى الاقتراح بأن الكروميوم سداسى التكافؤ Cr (VI) يمكن أن يختزل فى الطبقة الصلبة المائية عندما يضاف البنزوات كمصدر للكربون

٢- الاختزال الميكروبي لتحويل الموليبدنيم (VI) Mo على النوباتية إلى مركب فقير في النوباتية Mo (IV) .

٣- الاختزال الميكروبي للسلفات إلى كبريتيد الأيدروجين والترسيب اللا حيوي للسلفيدات المعدنية غير الذائبة كما في معالجة الزنك من مياه صرف المنجم وكذلك الرصاص والفضة الأخرى .

REFERENCES

- Aronstein, B.N., Pararek, J.R., Rice, L.E., and Srivastava, V.J., in "Bioremediation of Inorganics" (R.E. Hinchee, J.L. Means, and D.R. Burris, eds), pp. 81-87, Battelle Press, Columbus, OH, 1995.
- Barnes, L.J., Scheeren, P.J.M., and Buisman, C.J.N., in "Emerging Technology for Bioremediation of Metals" (J.L. Means and R.E. Hinchee, eds.), pp. 38-49. Lewis Publishers, Boca Raton, FL, 1994.
- Brierley, C.L., Geomicrobiol. J. 8, 201-223 (1990).
- Challenger, F., and North, H.E., J. chem. soc. 68-71 (1934).
- Cooke, V.M. Hugles, M.N., and Poole, R.K.J. Ind. Microbiol. 14, 323-328 (1995).
- Dowdle, P.R. Laverman, A.M., and Oremland, R.S. Appl. Environ. Microbiol. 62, 1664-1669 (1996).
- Francis, A.J., Dodge, C.J., Lu, F., Halada, G.P., and Clayton, C.R., Environ. Sci. technol. 28, 636-639 (1994).
- Godd, G.M., in "Microbial Control of Pollution" (J.C. Fry, G.M. Gadd, R.A. Heber, C.W. Jones, and A. Watson-Craik, eds.) pp. 59-88. Cambridge Univ. Press, Cambridge, UK, 1992.
- Ilyaletdinov, A.N., and Abdrashitova, S.A., Mikrobiologiya 50, 197-204 (1981).
- Lawson, S., and Macy, J.M., Appl. Microbiol. Biochemol. 43, 762-765 (1995).
- Losi, M.E., Amrhein, C., and Frankenberger, W.T., Jr., J. Environ. Qual. 23, 1141-1150 (1994b).

- Macaskie, L.E., Crit. Rev. biotechnol., 11, 41-112 (1991).
- McCready, R.G.L., and Gould, W.D., in "Microbial Mineral Recovery" (H.L. Ehrlich and C.L. Brierley, eds.), pp. 107-125. McCraw-Hill, New York, 1990.
- Newman, D.K., Beveridge, T.J., and Morel, F.M.M., Appl. Environ. Microbial. 63, 2022-2028 (1997).
- Osborne, F.H., and Ehrlich, H.L., J. ppl. Bacteriol. 41, 295-305 (1976).
- Pado, R., Pawlowska-Cwiek, L., and Szwagrzyk, J., Ekol. Pol. 42, 103-123 (1994).
- Rossi, G., and Ehrlich, H.L., in "Microbial Mineral Recovery" (H.L. Ehrlich, and C.L. Brierley, eds.), pp. 149-170. McCraw-Hill, New York, 1990.
- Shen, H., Pritchard, P.H., and Sewell, G.W., Environ. Sci. Technol. 39, 1667-1674 (1996).
- Sumnersw, A.O., Curr. Opin. Biotechnol. 3, 171-276 (1992).
- Thomas, R.A.P., and Macaskie, L.E., Environ. Sci. technol. 30, 2371-2375 (1996).
- Tyagi, R.D., and Coullard, D., in "Biological Degradation of Wastes" (A.M. Martin, ed.), pp. 307-322. Applied Science, London, 1991.
- Vidal, F.V., and Vidal, V.M.V., Mar. boil. 60, 1-7 (1980).
- Wijaya, S., Henderson, W.d. Bewra, J.K., and Biswas, N., in "Proc. 48th Ind. /waste Conf. Purdue, ppo. 469-491, 1994.
- Williams, J.W., and Silver, S. Enz. Micob. Techol. 6, 530-537 (1984).
- Zhang, Y., and Moore, J.N., J. Environ. Qual. 26, 910-916. (1997).

الباب العاشر

اختيارات المعالجة الحيوية الآمنة للتخلص من المبيدات في التربة والماء وملوثات الهواء

أولاً : اختيارات التخلص من المبيدات في التربة والماء اعتماداً على الصفات الطبيعية والكيميائية

مقدمة

المبيدات تمثل قسم متميز من المركبات التي تلعب دوراً مؤثراً في الزراعة والصحة العامة على المستويات المحلية والعالمية . بسبب الاستخدامات المكثفة للمبيدات وصغر كميات هذه الكيماويات فإنها تجد طريقها في إمدادات المياه الطبيعية . المصدر الأكبر لتلوث الماء الأرضي يتأتى من المصادر الموضعية الناتجة من انسكاب المبيدات عند مواقع الاستخدام . مواقع استخدام المبيدات في العادة منتشرة وتختلف في الحجم من المزارع حتى أماكن الاتجار ومستخدماً المبيدات التجاريين والمواقع الصناعية وقواعد الجيش . معالجة التربة والمياه الأرضية عند هذه المواقع الملوثة تمثل الاهتمام البيئي الأكبر وهي تمثل مصدر من اهتمام العامة .

بعض المعلومات والمعرفة عن كمية وقيمة استخدام المبيدات يعطى فكرة عن جدوى الاهتمام بمجال وأهمية مشكلة المعالجة . لقد كان مستوى استخدام المبيدات في الولايات المتحدة الأمريكية هو نفسه تقريباً خلال العقدين الأخيرين (هذا ولو أن الخطر على الأميين والخطر المزمع تنقّص (USDA , 1977) . في عام ١٩٩٥ كان يستخدم ما يقارب ١,١ بليون رطل (٥ × ١٠^٩ كجم) من المواد الفعالة للمبيدات التقليدية في الزراعة والصناعة والتجارة وبواسطة الحكومة والمنازل والحدائق . من هذه الكميات كان هناك ٢٠٠٠ من المنتجات النهائية وحوالي ٦٢٠ مادة فعالة مسجلة بواسطة وكالة حماية البيئة الأمريكية EPA (Curtis , 1995) . ترتيب هذه المواد تبعاً للاستخدام كان على النحو التالي : مبيدات الحشائش (٣٠١ × ١٠^٩ كجم) تمثل الصدارة بين المبيدات يليها المبيدات الحشرية (١٥٣ × ١٠^٩ كجم) والمبيدات الفطرية (٧٤ × ١٠^٩ كجم) (Aspelin , 1996) . على المستوى العالمي كان للترتيب على النحو التالي : مبيدات الحشائش (١٠٠٢ × ١٠^٩ كجم) والمبيدات الحشرية (٧٦٧ × ١٠^٩ كجم) والمبيدات الفطرية (٢٥٦ × ١٠^٩ كجم) .

مشكلة المعالجة للتلوث الناتج عن المبيدات مكثفة وخطيرة بسبب العدد الكبير من المبيدات . في الحقيقة فإن ٩٠% من الاستخدامات محدودة على حوالي ٣٠ من المبيدات فقط . الاستهتار في الاستخدام والتخلص من هذه المركبات في الماضي والحاضر هي التي تسبب أو المسؤولة عن مشكلة للتنظيف .

يوجد العديد من الدراسات المرجعية عن معالجة زيت البترول والسموم المختارة الأخرى في الأراضي والمياه . الدراسات عن المعالجة والتخلص من المبيدات في الأراضي والمياه أقل كثيراً وفي الغالب سوزعة هنا وهناك . هناك كتابان منشوران في سلاسل الجمعية الأمريكية للكيميائيات تملآن إصدارات خاصة عن معالجة المبيدات (Krueger and Seiber , 1984 , Boutke et al., 1992) . الأكثر من الدراسات المرجعية المبكرة يوجد في هذين الإصدارين . يستهدف التناول الحالي في هذا الكتاب استعراض الوضع الحالي لتكنولوجيا معالجة المبيدات والنواحي المتعلقة بالمستخدمين والتشريعات واهتمامات الصناعة المرتبطة بالمعالجة .

اختيارات المعالجة Remediation options

المعالجة Remediation هي أى عملية سواء كيميائية أو طبيعية أو حيوية يتم إدخالها أو تحفيزها لتحقيق خفض تركيز المبيد (أو المبيدات) في التربة والماء عند الموقع الملوث . عمليات المعالجة في العادة تقع تحت مرتبتان : المرتبة تحت التحكم Controller وخارج السيطرة Uncontrolled . العمليات المسيطر عليها تعنى أن جميع المتغيرات التي تؤثر على المعالجة يمكن التحكم في بدائلها وصيانتها وإنهائها . العمليات غير المتحكم فيها تتضمن التخلص من التلوث في نفس الموقع In situ decontamination باستخدام العمليات التي يمكن إيدائها أو تحفيزها ولكنها تكون تحت قليل من السيطرة والتحكم . التربة الملوثة التي تكفي في الموقع أو تنقل أو تتحرك لمنطقة تخزين وتعالج بواسطة الحرق أو التحرر الحراري أو غسيل التربة وغيرها من العمليات يمكن أن يتحكم فيها تبعاً للكتلة والحرارة وحجم المعايير الأخرى . مع العديد من عمليات المعالجة المتحكم فيها في العادة تكون أكثر وضوحاً وتعبيراً عن المعاملات الأخرى . من منطلق المعالجة المسيطر عليها قد يبدو أن الحرق في المحارق Incineration هو أفضل اختيار لتحطيم مخلفات المبيد في التربة . كما نوقش قبلاً بواسطة (Stevenson , 1991) فإن الحرق يفتر إلى موافقة العامة ومن ثم يحتاج إلى إمكانيات ووسائل جديدة تمثل صعوبات وعوائق كبيرة . من نواحي اهتمامات العامة ما أثير من أن حرق المخلفات الطبية ومن البلديات أدت إلى انبعاثات الديوكسينات والفيورينات في الغلاف الجوي . هذه الانبعاثات تمثل جزء قليل من المشكلة الناجمة عن ما يقارب ١٦٠ محرقة للتخلص من النفايات الضارة في الولايات المتحدة الأمريكية . من الاتجاهات المبشرة الجارية حالياً في تكنولوجيا الحرق ما يتمثل في تطور وحدات الحرق المتحركة أو المتنقلة لمعالجة التربة

فى المواقع الريفية . العملية الحرارية الأخرى وهى التحرر الحرارى اكتسبت ميزة كوسيلة للمعالجة لتنظيف التربة الملوثة فى المواقع الملوثة بكميات كبيرة من المبيدات وفى مساحات كبيرة . بوجه علم فإن مشاريع المعالجة المتحكم فيها مكلفة للغاية .

المعالجة الحيوية Bioremediation عملية غير متحكم فيها ويمكن تنشيطها بالمغذيات الاختيارية أو تقويتها بالإتماء الحيوى Bioaugmentation ولكنها عرضة لدور بالحرارة المساندة والرطوبة وظروف التربة Edaphic . العمليات الزراعية فى الأرضى Land farming والمعالجة النباتية Phytoremediation تعتمد فى جزء منها على المعالجة الحيوية فالأولى تستخدم التخفيف بإعادة استخدام التربة الملوثة فى المواقع النظيفة بينما الأخيرة تستخدم النشاط الميكروبي المنشط فى منطقة الريزوسفير . أى عملية تعتمد على المعالجة الحيوية فى مكان التلوث In situ فى العادة تكون أرخص وأقل تكنولوجيا وتحتاج أقل صيانة عما هو الحال مع العملية المتحكم فيها التى تتطلب فى البداية السفن . المعالجة الحيوية فى العادة تكون لطفاً من العملية المتحكم فيها . هناك استثناء واحد عن القاعدة العامة يتمثل فى استخدام المفاعلات الحيوية والتى لم تجد سوى الاستخدام المحدود فى معالجة التربة والماء . الحاجة للسيطرة على التهوية والحرارة والمغذيات تتطلب مستوى من الإدارة التى تضيف تكاليف إضافية لهذه النظم لأنها فى الحقيقة نظم لمعالجات متحكم فيها . من الملامح الجذابة لاقتراب المفاعلات الحيوية فى المعالجة ما يتمثل فى الاستخدام الواسع للكائنات الدقيقة للكائنات المهندسة وراثياً . فى الوقت الحالى فإنه من أكبر العقبات فى سبيل التوسع فى استخدام الكائنات المهندسة وراثياً لمعالجة التربة فى موقعها عدم قدرتها على المنافسة مع الكائنات المتوطنة محلياً . هذا من اهتمامات العامة حول قدرات وفعاليات الإطلاق العرضى لكميات كبيرة من الكائنات المهندسة وراثياً فى البيئة . من الافتراضات ما يتمثل فى مقدرة هذه الجينات الهدمية بالضرورة أن تجد مكاناً فى المجتمع الميكروبي فى التربة ومن ثم تقوم بتمثيل المبيدات فى التربة للدرجة لو النقطة التى لا تمسك عندها بمستويات مطلوبة لتحقيق مكافئ اقتصادية للأفق المستهدف . مع العناية باختيار الكائنات الدقيقة المهندسة وراثياً والهندسة الميكانيكية للمفاعل الحيوى فإنه يجب وضع مجموعة من الظروف تكون فى صالح كائنات الهمد المستخدم .

العلاقة بين تركيز المبيد - المعالجة Concentration - Remediation

عندما تستخدم المبيدات فى الزراعة بالمعدلات العادية التى تصل لحوالى أقل من ١ - ٤,٥ كجم هكتار^{-١} (أقل من ١ - ٥ رطل أكر^{-١}) فإن المخلفات فى الأرضى السطحية تتراوح فى التركيز من أقل من ٠,٥ - ٢,٥ جزء فى المليون بناء على فرضية أن الطبقة السطحية من الأرض بمق ١٥ سم (٦ بوصة) ترزن حوالى ٢.٢ × ١٠ كجم (٢ × ١٠ رطل أكر^{-١}) لكل هكتار فى شريحة من التربة (Brady, 1964) . الكثير

من فهمنا عن مآل وسلوك المبيدات في الأراضي مبنى على أساس الدراسات مع هذه التركيزات الناتجة من استخدام المعدلات العادية .

عندما يزداد تركيز المبيد ونواتج تمثله أو النواتج الثانوية بكميات كبيرة عن التركيزات العادية فإنه يحدث تلوث أولى في مكان المعاملة ومن ثم تصبح المعالجة ضرورية لتفادي الهجرة لأماكن أكثر حساسية في البيئة . مخلفات المبيد عند مواقع الانسكاب أو التحميل أو الخلط ومواقع تجهيز المستحضرات يمكن أن توجد عند مستويات أعلى بكثير حتى عدة آلاف من الأجزاء في المليون . مقارنة بالمخلفات العادية الناتجة من الاستخدام الزراعى فإن سلوك التركيزات العالية قليل الفهم والأمر يدرس بأسلوب أكثر واقعية ونظام .

فيما قبل ١٩٨٠ حدث تلوث للعديد من المواقع بالايديروكربونات الكلورة (مثل ددت ، السدرين ، ديلدرين ، توكسافين) من المبيدات الحشرية بالتتابع وانعكاسا للتغير في خطط الاستخدام أصبحت مبيدات الحشائش العشبية محط تركيز لأنشطة المعالجة . الآن ظهرت العديد من المشروعات للتعامل مع العديد من المواقع التي حدث فيها انسكاب أو تخلص من المبيدات الحشرية الكلورة . منذ الثمانينيات أصبحت معظم مبيدات الحشائش التي تستخدم على نطاق واسع هدف أنشطة المعالجة .

التركيز الذى عنده يكون معالجة التربة مطلبا يعرف " مستوى المعالجة المستهدف Remediation trigger level " ولكن لم توضع دلائل عن هذا التركيز على المستوى القومى . توجد حاجة لتعريف للتركيز المستهدف عند تحقيق المعالجة . هذا التركيز المستهدف للمعالجة يكون فى العموم فى مدى واحد جزء فى المليون أو التركيز الذى يحدث بعد تحليل تقويم المخاطر وفى العادة يكون على أساس موقع لموقع .

المفهوم الأساسى لثقافة المحافظة واسترجاع المصادر Resource Conservation and Recovery Act (RCRA) الذى تم تفعيله بواسطة الكونجرس الأمريكى عام ١٩٧٦ استهدف الوصول بالتلوث فى الماء الأرضى إلى مستويات مياه الشرب . المستويات الآمنة من المبيدات فى الماء الأرضى وضعت " كمستويات قصوى للملوث Maximum contaminant levels (MCL) بواسطة وكالة حماية البيئة الأمريكية EPA . طريقة المعالجة الأولية لخفض تركيزات المبيدات فى الماء الأرضى تتمثل فى اقتراب الضخ والمعالجة Pump - and - treat حيث يتم استخلاص الماء من الآبار ويعالج بالطرق المتحكم فيها (مثل الانمصاص على الفحم ، التناقيب الهوائى ، الانهيار الضوئى ، الأكسدة وغيرها) . من سوء الطالع أن الخبرة مع تكنولوجيا الضخ والمعالجة أظهر أن عملية الاسترجاع بطيئة جدا ومكلفة للغاية. أظهر تقرير مجلس البحوث القومى عام ١٩٩٤ وجود كثير من التساؤلات الخطيرة ومنها ما إذا كانت تكنولوجيات الضخ والمعالجة الموجودة آنذاك عند المواقع ذات الميزات الكبيرة قادرة على الوصول بهذه

المساحات إلى المعايير الصحية. تكاليف التنظيف أصبحت من الأمور الكبرى إن لم تكن من الممنوعات بسبب لتصاديات العملية على مستوى مستخدمي المبيدات .

Remediation choices المعالجة

اختيارات المعالجة التي نوقشت في هذا الكتاب تشمل :

- الحرق Incineration
 - فقد الامصاص الحرارى Thermal desorption
 - العمليات الزراعية للأرض Land farming
 - العمليات الكيميائية الضوئية Photochemical processes
 - عمليات الأكسدة المباشرة Direct of radical oxidation proceses
 - المعالجة الحيوية Bioremediation
 - التنشيط الحيوى Biostimulation
 - المعالجة النباتية Phytoremediation
- بالإضافة إلى هذه العمليات تم الأخذ في الاعتبار التكنولوجيات المبتكرة للمعالجة وهي :
- المعالجة الحيوية الكهربية Electrobioremediation
 - إثارة التربة / الغسيل Soi flushing / washing
 - الانهيار بالموجات فوق الصوتية Ultrasound degradation
 - المعالجة الهيدمية للمعادن Zero valent metal degradetion

عمليات المعالجة هذه كانت وما زالت تحت الفحص كطرق تستهدف خفض تركيز المبيد فى التربة والماء . اختيار طريقة المعالجة تعتمد على العديد من العوامل ومنها التكلفة ، قبول العامة ، حمالية البيئة ، الإرشادات والقواعد التشريعية والجدوى التقنية والفنية . إن نخوض فى جميع هذه العوامل بالتفصيل . سوف نركز فى هذا المقام على جدوى كل من هذه العوامل من الناحية التقنية وكذلك جدوى كل أو أى من عمليات المعالجة . الجدوى التقنية تتناول فى جزء منها فهم الخواص الكيميائية والطبيعية للمبيد وتوزيعه بين مراحل التربة الكبرى . من المفهوم العقلاى فإن العمليات الطبيعية للمبيد فى التربة ترتبط بالتحويلات غير المحفزة لعمليات المعالجة (الامتصاص ، التمثيل ، التطاير أو التحلل الضوئى) ويتم التحكم فيها بواسطة نفس المعايير : الحرارة ، الرطوبة ، التركيز . كمثال فلن بعض الأساليب تتضمن فى اصطلاح مخلفات المبيد فى الماء الأرضى على الفحم (مادة الامصاص الأكثر شيوعا واستخداما فى معالجة الماء ومياه

الصبر) وهي مشابهة لعملية امتصاص المبيدات على المادة العضوية أو التوزيع الجزئي للمبيد بين الأوكترول والماء وهي لدراسات التي حظيت بكثير من الاهتمام . هناك مثال آخر يمثل في أن الظروف التي تناسب استرجاع المخلفات النباتية تناسب كذلك وتكون في صالح المعالجة الحيوية للمبيدات في الأراضي .

اختيار عملية المعالجة تعتمد على بعض المعرفة المسبقة عن الموقع . كمرحلة أولى فإن المعلومات عن التركيز والذوبانية والامتصاص والثبات للمبيد ووجود ملوثات أخرى يمكن أن تقدم تصوراً كبيراً قريباً من الواقع عن شدة مشكلة التلوث واقتراح خيارات المعالجة الممكنة لحل المشكلة . مدى مشكلة التلوث تلعب دوراً كذلك في اختيار طريقة المعالجة . عندما تكون المواقع معقدة كما هو الحال عندما يتم الكشف عن أكثر من مبيد واحد في المواقع المختلفة وفي حالة وجود تلوث بترولي أو إذا كان الوضع الجيولوجي معقد فإن اقتراح خيارات عديدة يكون ضرورياً . في حوالي ١٢٠٠ موقع في أمريكا التي تم رصد أموال طائلة لها قد تم وضع وتطوير عملية ذات خمسة خطوات لاختيار وتنفيذ واستكشاف المعالجة (EPA , 1991) . من الصعوبة الحصول على عدد حقيقي للمواقع محل الاهتمام ذات الميزانيات الكبيرة والتي يمثل التلوث بالمبيدات المرتبة الأولى : للمعلومات المحدودة المتاحة اقترحت أن هذا العدد صغير (أكبر من ١٠ %) بالمقارنة بالمواقع الأخرى ذات الميزانيات العالية كذلك ولكنها تعاني من ملوثات أخرى . مشاكل التلوث الكبرى بالمبيدات تلك التي توجد في المناطق الريفية حيث يتم تجهيز وخط وتحميل أو رش هذه المواد . أظهر حصر الماء الأرضي في هذه المواقع تركيزات عالية من المبيدات تفوق التركيزات العادية (Long , 1987) . لقد تم تقدير أن الأراضي التي تقع في نطاق ما يقرب من ٣٠٠٠ - ٧٠٠٠ مستخدم للمبيدات ملوثة بالمبيدات (Habecker , 1989) .

لقد خلاص (Sims , 1990) إلى أن اختيار عملية المعالجة لابد وأن تصل إلى النقطة التي تحسم عن طريق عوامل التكلفة والنواحي البيئية والتكنولوجيا . مازالت صحة الإنسان هي أعظم وأخطر النقاط الواجب مراعاتها في عملية التنظيف .

خصائص الموقع Site characterization

المعلومات الخاصة عن الظروف الأرضية والمناخية والبيئية في الموقع الملوث ذات أهمية في وضع وتطوير عملية المعالجة . العوامل الأرضية مثل نوع التربة والوقام والسعة الحقلية للرطوبة والكثافة الظاهرية ودرجة الحموضة والمسامية وما إذا كانت التربة سوف تعضد الزراعة جميعها تؤخذ في الاعتبار عن وضع استراتيجية المعالجة . العوامل المناخية تشمل سقوط المطر السنوي والحرارة والبحر يجب أن تؤخذ في الاعتبار كذلك في اقتراح استراتيجية المعالجة . المعايير البيئية مثل الاتحاد والمناطق الحساسة

حيث C_a تمثل تركيز المبيد في الهواء ، C_w تمثل تركيز المحلول عند الاتزان مع C_a ، K_h ثوابت قانون هنرى . من سوء الطالع نيسر عدد محدود عقلائي من قيم قانون هنرى للثوابت الخاصة بالمبيدات (Rice et al., 1997) . هذا ولو أن التركيزات البيئية للمبيدات في الماء تكون تقليدياً منخفضة أو تكون مقيدة بنوبانية العديد من المبيدات فإن ثوابت قانون هنرى يمكن حسابها من المعادلة التالية (Suntio et al, 1988) .

$$K_h = 0.0538 \times V_p \times M_{mw} / S_w \quad (7)$$

حيث V_p تمثل الضغط البخارى (ملليمتر زئبق على 25°C) ، M_{mw} تمثل الوزن الجزيئى للمبيد (جرام مول⁻¹) ، S_w ذوبانية المركب (مللجم لتر⁻¹) و 0.0538 ثابت تحويل V_p فى وحدات تركيز الهواء مللجم لتر⁻¹ (أو جرام⁻¹) . القيم التى وضعت للذوبانية S_w ليست دائماً عقلائية خاصة مع المركبات ذات الذوبانية المنخفضة جداً ومن ثم فإن قيم K_h المحسوبة لا تكون دائماً عقلائية .

الطرق التجريبية لقياس K_h تتضمن طريقة العمود ذات الجدار المبلول التى طورت بواسطة Fendinger , Glotfelty and Freman (1989) . لقد وضعوا قيماً لمبيدات عديدة : لندين 10×8.2 ، ددت 10×3.5 ، جالما - كلوردين 10×3.4 ، ترايفلورالين 10×2.4 . هذه القيم تختلف عن القيم المحسوبة الموضحة فى الجداول ($10 - 10$ ، $10 - 2$ ، $10 - 3$) . طريقة الجدار المبلول استخدمت كذلك لقياس K_h كوظيفة الحرارة والملوحة لسنة مبيدات . بوجه عام توجد زيادة خطية فى $\log K_h$ مقابل الزيادة فى درجة الحرارة مع جميع المبيدات فى الماء المقطر .

جدول (١٠-١) : خصائص العديد من المبيدات الحشرية الأيروكربونية الكلورينية

Compound	S_w^a	K_{oc}^b	K_H^c	$T_{1/2}^d$
DDT	0.005	2×10^3	NV^e	1000
DDD	0.02	1×10^5	0.90	1000
DDE	0.1	5×10^4	1.02	1000
Hexachlorobenzene	0.005	5×10^3	0.3	1000
Aldrin	0.027	5×10^3	nv	365
Chlordane	0.06	2×10^4	9.5	350
Dieldrin	0.2	1.2×10^4	0.0148	1000
Endrin	0.23	1×10^4	0.148	4300
Toxaphene	3.0	1×10^5	0.073	9

^amg L⁻¹ at 20 - 25°C.

^bmL g⁻¹ organic carbon.

^cHenry's law constants are calculated as V_p / S_w .

^dDays - many of the half-lives are estimates .

^env means no value.

جدول (١٠-٢) : خصائص العديد من المبيدات الحشرية الفوسفورية العضوية ومن مجموعة المثلث كلربامات

Compound	S _w	K _{oc}	K _h	T ₁₂
Parathion	24	5 x 10 ³	024	14
Malathion	130	1.8 x 10 ²	1.14E-3 ^b	16
Diazinon	60	1 x 10 ³	0.072	40
Chlorpyrifos	0.4	6 x 10 ³	0.743	30
Terbufos	5	500	nv	5
Carbaryl	120	300	2.8E-5	10
Carobufuran	351	22	5.2E-5	50
Propoxur	1800	30	1.5E-4	20
Promecarb	91	200	9.1E-3	2

^aSee footnotes in Table for explanation of units.

^bE-3 = 10⁻¹

جدول (١٠-٣) : كميات وخصائص العديد من مبيدات الحشائش

Compound	Usage ^a	S _w	K _{oc}	K _h	T ₁₂
Atrazine	70 - 75	33	100	2.4E-4	60
Metolachlor	60 - 65	530	200	2.4E-3	90
Alachlor	45 - 50	240	170	2.1E-3	15
Cyanazine	30 - 35	170	190	2.1E-3	14
2,4 - D	30 - 35	890	20	8E-7	10
Trifluralin	20 - 25	0.23	8 x 10 ³	1.53	60
Endimethalin	20 - 25	0.027	5 x 10 ³	1.23	90
Glyphosate	15 - 20	9 x 10 ⁵	2.4 x 10 ⁵	< 1.4E-7	47
EPTC	10 - 15	344	200	1.62	1

^aUsage is in 106kg active ingredient used in the US (from Aspelin, 1996).

See footnotes in Tables 1 and 2 for explanation of units.

Kh معيار مفيد عندما يكون استخلاص التربة - الغاز (SGA) خيار عقلاني ومتاح للمعالجة . لقد اشار الباحث (Patel , Shah and cheremisinoff (1990) إلى أن K_h للملوث يمكن أن تستخدم للحكم على جدوى نزع الهواء كخيار للمعالجة حيث أن

المركبات المتطايرة التي تذوب في الماء تنتقل إلى الوسط البخارى (الهواء) والأخيرة يتم اصطليادها بالتبعية وتتخطم المركبات ذات K_h العالية أكبر من 3×10^{-6} تدغن لسحب الهواء بينما المركبات ذات K_h المنخفضة تكون في غاية الصعوبة كى تزال . معاملات الإزالة يمكن أن تزداد لحد كبير بواسطة التسخين المسبق للهواء لو زيادة حرارة النظام الشامل .

من المصادر الأكثر سهولة للمعلوماتية الخاصة بفقد أبخرة للمبيد المؤثرة من التربة أو الماء هي البيانات المتعلقة بالضغط البخارى . الضغط البخارى يمثل ميل المبيد للسائل أو الصلب للتغيير إلى صورة غاز كما فى حالة بخار السوائل أو تسمى المواد الصلبة . المبيدات ذات الضغط البخارى أكبر من واحد باسكال (Pa) تكون عالية التطاير جداً وتميل للتوزيع العريض فى البيئة الشاملة بينما المبيدات ذات الضغوط البخارية أقل من واحد باسكال لا تتبخر أو تتبخر ببطء شديد تبعاً لنظام التقسيم الذى وضعه Wania and Mackay (1996) .

الذوبانية فى الماء Water solubility

الذوبانية فى الماء للمبيد (S_w) من الصفات الطبيعية الكيميائية بالغة الأهمية حيث إنها تؤثر على قيم K_{oc} , K_h وتمثل المبيدات فى التربة . مع المبيدات غير القطبية يمكن القول أنه مع نقص الذوبانية تزداد قيم K_{oc} كما هو الحال مع الجزيء غير القطبى الذى يميل للتوزيع فى المادة العضوية فى التربة . التمثيل البيانى للقيم $\log 10$ للذوبانية فى مقابل $\log 10 K_{oc}$ لعدد كبير من المبيدات غير القطبية أظهرت علاقة خطية والتي يمكن تمثيلها بشكل أفضل من المعادلة البسيطة التالية :

$$K_{oc} = 3000 / \sqrt{S_w} \quad (8)$$

حركيات فقد المبيد Kinetics of pesticide

الفقد الشامل للمبيد فى الأراضى عادة يتبع حركيات المرتبة الأولى حيث أن معدل تحول المبيد يتناسب مع تركيز المبيد .

$$dc / dt = K_c \dots\dots\dots (9)$$

حيث C تمثل تركيز المبيد ، t = الوقت ، K هي ثابت معدل المرتبة الأولى . تكامل المعادلة (9) وإعادة ترتيب معادلة التكامل تعطى :

$$\ln (C_t / C_o) = Kt \dots\dots\dots (10)$$

حيث Ct تـرـخـيـر المبيد عند الوقت t , Co هو التركيز الابتدائي . تمثيل $In (Ct / Co)$ فى مقابل t يعطى خط مستقيم والاتحاد يساوى $-K$. من الطرق المفيدة للتعبير عن الانهيار هو نصف فترة الحياة وهو الوقت المطلوب بالاختفاء نصف التركيز .

$$Dt = \ln 2/K = 0.69 / K \dots\dots\dots (11)$$

القيم التى تحصل من Hornsby , Luauchope & Hernar , 1996 تعبر عن t $\frac{1}{2}$ بالأيام . استخدام قيم t $\frac{1}{2}$ من الطرق المناسبة لمقارنة الانهيار بين المواقع المختلفة . نصف فترة الحياة للمبيد فى اراضى الحقل ليست ثابتة . بسبب أنه يختلف تبعاً لنوع الموقع والعديد من المتغيرات . التقديرات الحقلية والمعملية فى نص التربة تميل إلى الاختلاف بشكل واضح حيث أنه فى الحقل تكون نصف فترة الحياة أقصر . (Laskowski et al., 1982) .

العمليات التى تحدث فى التربة Soil processes

العمليات التى تحدث فى التربة يمكن أن تغير تركيز المبيد بشكل كبير فى الوسط المائى . العديد من هذه العمليات يمكن أن تحفز وتكون أساس عملية المعالجة . فى هذا المقام سوف نتناول أكثر العمليات أهمية التى تعمل على جزئ المبيد عند موقع الانسكاب أو موقع النفايات .

التحلل أو الانهيار الضوئى والتطاير Photolysis and volatility

على سطح التربة يؤدى الانهيار الضوئى Photodecomposition والتطاير إلى خفض تركيز المبيد . لقد قام الباحث (1994) Miller and Donaldson إلى تلخيص المتغيرات الهامة التى تؤثر على الانهيار الضوئى الطبيعى :

أ - الانهيار الضوئى على الأسطح يعتمد على توزيع المبيد بالنسبة لمنطقة الضوء ويحدث فقط خلال عمق ضحل (حوالى ٠,٥ ملليمتر) .

ب- الامتصاص الضوئى والتحلل الضوئى للمبيد يتأثر بواسطة تفاعلات الامتصاص على المادة العضوية فى التربة وبواسطة تكوين الأوكسجين النشوء .

ج- انتقال المبيدات الذائبة إلى سطح التربة فى الماء المتبخر أو فى أفلام التربة قد يؤدى إلى زيادة كبيرة فى معدل الانهيار الضوئى عند أسطح التربة .

تجارب الانهيار الضوئى فى ضوء الشمس الطبيعى لمركب بنتاكلوروفينول فى الأراضى أظهرت فقد ٥٥% عندما تحرك البخار المتدفق لأعلى وحرك المبيد لمنطقة الضوء . بوجه عام فإن العمليات التى تنقل المبيد إلى منطقة السطح المشمسة تحت ظروف رطوبة التربة القريبة من التشبع يتوقع أن تحفز معدل الفقد الفينولى بينما تقلل

للتطهير حيث أن الانهيار الضوئي ليس اختيار مسيطر عليه للمعالجة للمبيدات المدفونة في الأرض إلا أنها طريقة مرضية لإزالة المبيدات من الماء . الإشعاع ذات الطاقة العالية بالأشعة فوق البنفسجية وتكوين الأوزون استخدمت لتحطيم المبيدات في مياه الصرف .

التطهير ما هو إلا وظيفة KH ويمكن أن يكون ميكانيكية فقد مؤثرة عند وقت الانسكاب المرضى وبعد وقت قصير منه . لقد تم تضمين هذا الاقتراب للتخلص من بعض المركبات على أساس ميكانيكية النقل خلال الفترة الابتدائية عندما ينسكب المبيد على سطح الأرض . لقد قام Glotfelty et al, (1984) بفحص معدلات التطهير لعدد كبير من المبيدات التي استخدمت على السطح ووجدوا أن حوالي ٥٠% فقد حدثت خلال ٦ - ٨ ساعات للهبتاكلور والليندين والترايفلورالين على الأرض الرطبة . لقد كان فقد المبيدات التالية لقل : الكلور (٢٩% في ٢٤ يوم) ، الاترازين (٢٠,٤% في ٢٤ يوم ، ٤,٢ - ٥% في ٥ أيام) ومعدلات تطهير المخلفات السطحية من الأرض الرطبة كان تحت السيطرة بواسطة طاقة الشمس وحركة المبيد لأعلى خلال الطبقة المضطربة من التربة التي تم نفاذها بواسطة مادة المستحضر . معدلات التطهير للكلوردان والهبتاكلور والترايفلورالين والليندين تنخفضت بسرعة مع جفاف سطح التربة خلال اليوم . لقد تم عمل نظام التقسيم تطهير المبيد بناء على ثوابت قانون هنري (Kh) حيث أن المبيدات يمكن أن توضع في واحد من المراقب الثلاثة (Spencer et al., 1988) . مركبات المرتبة الأولى (I) لها قيم Kh عالية وتتحرك للسطح حيث تتبخر بسرعة - مركبات المرتبة الثالثة (III) ذات قيم Kh منخفضة وذوبانية عالية نسبيا في الماء . هذه المركبات تتحرك للسطح ولكن البخار يحدث ببطء شديد . مركبات المجموعة الثانية (II) وسط في السلوك . من يريد مزيد من المعلومات عن تطهير المبيدات الرجوع إلى دراسات Taylo, (1995) , Taylor and Spencer (1990) .

التمثيل الميكروبي Microbial metabolism

التمثيل الميكروبي من أهم عمليات انهيار المبيدات في الأراضي وهي تمثل أساس المعالجة الحيوية (Bollag , 1982) والظروف في صالح النمو الميكروبي هي درجة الحرارة والرطوبة والمادة العضوية والتهوية وحالة الغذاء ودرجة الحموضة وهي في صالح المعالجة الحيوية كاختيار التخلص من مخلفات المبيدات . كما اقترح بواسطة Freshe and Anderson (1983) فإن معدل التمثيل الميكروبي للمبيدات في الأراضي ما هي إلا وظيفة ثلاثة متغيرات :

أ - تيسر الكيموالتات للكائنات الدقيقة أو الإنزيمات التي تقوم بهدمها .

ب- كمية هذه الكائنات الدقيقة أو الإنزيمات .

ج- مستوى نشاط هذه الكائنات أو نظم الإزيمات . لقد حدث تقدم محسوس في توصيف الكائنات والتفاعلات ونواتج التمثيل والإزيمات وجينات الهمد المرتبطة باندهيار المبيدات في الأراضي . من سوء الطالع أن الكائنات المهندسة وراثيا عرضة لعوامل الضغط الإيكولوجية في الأراضي حتى تكون فعالة في تخفيف المعالجة الحيوية في ذلك الوقت .

تكوين وحجم المجموع الميكروبي عند موقع التلوث مازال هو العامل المحدد فيما إذا كان الانهيار الحيوي ذات جدوى في اختيار المعالجة . العديد من البحوث الجارية التي تنق في المعالجة الحيوية توجه ناحية تخفيف مجاميع الكائنات الدقيقة المتوطنة . التنشيط الحيوي (إضافة مصادر كربون ونيتروجين) والإتماء الحيوي الذاتي Bioaugmentation (إضافة كائنات دقيقة هامة مختارة) قد درست باستفاضة كطرق لتخفيف مجاميع الميكروبات المتوطنة . التهوية الحيوية والرش طريقتان استخدمتا لتزويد مجتمع الميكروبات في التربة بالأكسجين في المواقع ذات التلوث المتوسط . إضافة النيتروجين والمغذيات والكربون العضوي والكائنات الدقيقة والأكسجين وحده أو في المخلوط قد فحصت كطرق لتنشيط مجموع الميكروبات المتوطنة لهدم المبيدات .

الانجراف السطحي Surface Run - off

لقد خلص الباحثان (Burgoa and Wauchope 1995) بعد استرجاع البيانات عن انجراف المبيدات إلى تلخيص الموضوع في أربعة نواحي عامة :

١- فقد المبيد بالانجراف في العادة يكون أقل من ٥% من الكمية التي استخدمت حتى تحت أسوأ الظروف .

٢- وقت العاصفة عامل محدد لتأثيرات الانجراف - سقوط المطر الغزير فور استخدام المبيد يؤدي إلى حدوث تركيزات أكبر من المبيد في المياه السطحية .

٣- طريقة الاستخلاص والمستحضر من العوامل الهامة . المبيدات التي تستخدم في التربة تكون أقل ميلا للحركة أفقياً على الأرض عما هو الحال مع الاستخدامات المباشرة على المجموع الخضري أو على سطح التربة .

٤- معظم المبيد يحمل في الوسط المائي فيما عدا المبيدات المرتبطة بشدة . للرواسب ثقل جزء صغير من الانجراف حتى في حالة العواصف الشديدة حيث أن معظم المبيد المفقود يكون في الوسط المائي.

لقد تمت الإشارة إلى أن هذه التعميمات تنطبق على الاستخدامات الزراعية العادية في مدى أقل من ١ - ٢,٥ جزء في المليون لكل شريحة خط واحد هكتار . مع التركيزات الزائدة فإن ديناميكية الانجراف قد تكون مختلفة عما هو الحال مع الاستخدامات التقليدية

حيث أن تأثيرات المستحضر وقوة Kd المنخفضة مع التركيزات العالية في العادة أدت إلى الاقتراح أن التقطع بالانجراف يكون عالياً في بعض المواقع . لأغراض المعالجة يكون من الأهمية التحرك السريع لاحتواء النفايات لمنع الانجراف السطحي المكثف .

التسرب أو التسيل Leaching

التسرب ميكانيكية نقل هامة عند أى موقع للتخلص من النفايات . مع المبيدات فإن التسرب تحت ظروف حقلية معينة يمكن أن يكون مؤثر . كقاعدة عامة فإن محتوى المادة العضوية والمجموع الميكروبي ومعدل انهيار المبيد في العادة تتناقص مع زيادة عمق التربة . نتيجة لذلك فإن الامصاص المبيدات ومدى تحولاتها بواسطة الميكروبات تتناقص كلما زاد عمق التربة . بالتتابع فإن المبيدات التي تتسرب فيما تحت سطح التربة النشط ميكروبيولوجياً تكون قابلة بوجه خاص لتسرب لاحق أكبر . حركة المبيدات الرأسية المكثفة خلال طبقة القاذور وفي النهاية في الماء الأرضي تحدث تأثيرات خطيرة على صحة الإنسان . للبحوث المكثفة على تلوث الماء الأرضي بالمبيدات والنمذجة على امتداد الحقبين في الماضي أدت إلى الحصول على كم كبير من الدراسات المرجعية عن التسرب

كما نوقش بواسطة (Jarvis , Bergstrom and Brown 1995) تأكد أن انسياب الكتلة (حركة الهواء الرأسية التي تغير درجة الحرارة Advection) والانتشار تحكم انتقال المبيدات في الأراضي . انسياب الكتلة يشير إلى نقل المبيد مع تيارات الحمل الحراري Convective المذابة في الماء المنساب وتكون أسرع من الانتشار . الصورة العامة لمعادلة للنقل الأفقي - الانتشار وحيد البعد في مادة التربة المتجانسة هي :

$$\partial C / \partial x = D_x \partial^2 C / \partial x^2 - V_x \partial C / \partial x \quad (12)$$

حيث C تمثل تركيز المبيد ، D_x تمثل معامل الانتشار الديناميكي المائي ، V_x تمثل متوسط سرعة الماء في المسام . المعادلة (12) يمكن أن تحوّل كي تشمل مكونات الامصاص والانهيار لفقد المبيد (Miller and Weber , 1984) :

$$\partial C / \partial x = D_x \partial^2 C / \partial x^2 - V_x \partial C / \partial x - P_b \partial S / \partial t + \partial C / \partial t \quad (13)$$

(dispersion) (advection) (sorption) (degradation)

حيث P_b تمثل الكثافة الظاهرية للتربة ، θ_v تمثل المحتوى الحجمي لماء التربة ، S تمثل كمية المبيد المنصّب لكل وحدة وزن التربة . لقد استخدمت صورة مبسطة من المعادلة (13) للتنبؤ بتسرب المبيد في الحقل (Rao , Davidson and Hammond : 1976)

$$I = D_x \theta_v (1 + p_b K_d / \theta_v) \quad (14)$$

حيث θ_{tc} تمثل متوسط محتوى التربة من الماء عند السعة الحقلية ، K_d تمثل معامل لمصاص المبيد ، I تمثل كمية الماء المطلوب للدفع الاحلالي للمبيد من سطح التربة إلى العمق المطلوب . هذا ولو أن المعادلة (14) لا تأخذ في الاعتبار النقل العرضي تحت الظروف الفعلية للحقل حيث المبيدات تنسرب لأعماق تربة قليلة عما هو الحال مع التنبؤ من خلال نماذج الانسياب المدفوع الثقليدي . كمثال ما وجده الباحثان Nash and Helling (1990) من أن كمية وعمق تسرب المبيد يزداد كثيرا عن العمق المتوقع من نموذج للتسرب بالانسياب بالمدفوع الذي مثل بواسطة Rao , Davidson and Hammond (1976) .

المسار الذي يتحرك فيه الماء / الملوث إلى أسفل في التربة ذات أهمية في تقييم تركيز المبيد عند موقع الانسياب . في الحقل فإن الماء نائرا ما يتحرك بشكل متجانس في التربة لأسفل . في الغالب فإن الماء يتحرك خلال المسام الكبيرة و / أو مسارات الانسياب المتميزة . الانسياب المفضل أو المتميز في العادة يشير إلى انسياب الماء خلال المناطق ذات التوصيل المحلي العالي في بروفيل الأرض . الانسياب خلال المسام الكبيرة يحدث بسبب ميل الماء المترشح إلى الثقوب لأسفل في الانسياب المفضل الناتج من الشقوق والتصدعات وقنوات الجذور المتحللة وحفر ديدان الأرض . دراسات التسرب في الحقل باستخدام الصبغات أجريت للوقوف على الحركة خلال عدد كبير من الأراضي وأظهرت بوضوح حدوث قنوات مكثفة (Flury et al., 1994) . لقد أظهرت ذلك بوضوح أن هذا التوزيع غير المتجانس للمركب يكون بسبب ميل الماء المنساب إلى المرور خلال الممرات الجانبية في أكثر من كتلة التربة . القنوات الجانبية في غاية الأهمية مع المبيدات وتؤدي إلى انتقال مبكر وسريع للمبيدات بواسطة المسارات المتميزة . ميل المبيد / الماء للتحرك في الممرات الجانبية في مادة التربة يؤدي إلى نبائات مكانية كبيرة جدا وهذه تجعل من الصعوبة البالغة قياس تركيزات المبيد من المراكز الراسية للتربة . من المصادر الكبرى للخطأ المحتمل خلال تقييم الموقع ما يتمثل في جمع وتمثيل العينات المركزية لتقدير تركيز الملوث .

خصائص المبيد Pesticide properties

الخصائص الكيميائية للمبيدات تحديد مسكها وتحولها أو انتقالها في الأراضي والمعرفة عن هذه الخصائص ضروري في تحديد الحل المناسب للمعالجة . لقد تم عمل عدد من قواعد البيانات وبعضها مجهزة بالحاسب الآلي عن معظم الخصائص الهامة لعدد كبير من المبيدات . مع تاريخية قاعدة البيانات وتطورها تحت التوصية بالتفسير البيئي للثوابت الطبيعية وتم نشر ملخص للخصائص بواسطة Homsby , Wauchope and Berner (1996) . هذا الكتاب مصحوب بقرص كمبيوتر ٣,٥ بوصة تعطي ستة خصائص لعدد ٣٣٥ مركب وجدت في التنبيل A . خصائص المبيد على الحاسب الآلي

تم تطويرها بواسطة خدمات البحوث الزراعية بوزارة الزراعة الأمريكية وهو امتداد لتجميع (Hornsby et al., 1966) وتتضمن مواقع لعدد ١٨ من الخصائص لعدد ٣٢٦ مبيدات . يتم تحديث قاعدة البيانات على الحاسب الآلى على فترات ويمكن الرجوع إليها على قاعدة المعلومات على الموقع : <http://arsusda.gov/pppb.html> . لقد تم تطوير قاعدة المعلومات أولياً لتساعد مستخدمى النماذج فى مجهوداتها لعمل تقديرات عقلانية لتسرب المبيد فى الماء الأرضى . تتضمن بيانات التوكسيكولوجى وتقديرات تقويم المخاطر أن قاعدة المعلومات هذه تحت اعتبارات.

أى مبيد يستخدم بكثافة سيكون له سلسلة كبيرة من الخصائص . إذا لم تكن هناك خصائص طبيعية خاصة لمبيد خاص قام Fisk (1995) بعمل ووضع طرق بناء على الارتباطات بين الخصائص والمعادلات الأساسية المقبولة عن الكيمياء الطبيعية واستخدام ثوابت التجزئ والطرق الإحصائية التى تستخدم أساسيات نظرية غير واضحة ولكن مخلات وإحصائيات لتقدير عدد كبير من الخصائص الطبيعية للكيميائية للمبيد .

بعض المبيدات الخاصة ذات الاهتمامات الخاصة

المبيدات الحشرية من الأيدروكربونات الكلورينية

من الأقسام الكبرى الأولى للمبيدات المخلفة هى المبيدات الحشرية من الأيدروكربونات الكلورينية . من أفضل التجميعات للدراسات المرجعية تلك التى أعدت بواسطة (Brooks 1997) عن تخليق وخصائص هذه المبيدات الحشرية . مركبات الدنت والالدين والديلدرين والالترين والهبتاكلور والكلوروان وغيرها تمثل هذه المجموعة . قيم العوامل K_h , K_{oc} , S_w , $1/2$ للعديد من المبيدات الحشرية الأيدروكربونية الكلورينية موضحة فى الجدول (١٠-١) .

هذه هى معظم المبيدات غير الذائبة والثابتة والتى يتوقع أن تكمص بشدة على المادة العضوية فى التربة . فى الحقيقة فإن القيم المنخفضة للعوامل S_w والمرتفعة K_{oc} والثبات الطويل مرتبط ببعضها وحيث أنها تكمص بشدة على التربة يصعب على الكائنات الدقيقة أن تقوم بهدمها . مدى ثابت الدنت وصل إلى ١ - ١٥ سنة ولكن التقديرات تختلف بشكل عريض اعتماداً على المتغيرات . الاستثناء عن القاعدة العامة للدوام لهذا القسم من المبيدات الحشرية هو التوكسافين . التوكسافين هو مخلوط معقد من ٢٠٠ مركب على الأقل بسبب حقيقة أنها تخلق بمرسطة الكافين الكلورينى المشتق من زيوت قطران الصنوبر .

الكشف الواسع عن مخلفات المبيدات الحشرية من الأيدروكربونات الكلورينية فى الأحياء البرية أدى على شطب معظم استخدامات هذه المبيدات الحشرية الكلورينية فى الولايات المتحدة الأمريكية ومنها الالترين / ديلدرين (١٩٧٤) ، BHC (1976) ،

كلوردان / هبتاكلور (١٩٨٠) ، دنت (١٩٨٢) ، لنتين (١٩٨٤) ، ستروبان (١٩٧٦) والتوكسافين (١٩٨٢) . العديد من الأبطال لهذه المبيدات الحشرية استخدمت على امتداد ٢٠ - ٣٠ سنة . معالجة الأرضى والماء التى تحتوى على هذه المبيدات الثابتة تمثل أنواع من التحديات .

المبيدات الحشرية الفوسفورية العضوية والمثيل كربامات

أقسام المبيدات الحشرية الفوسفورية العضوية والمثيل كربامات كانت ومازالت تستخدم على نطاق واسع فى الزراعة وبرامج الصحة العامة . العديد من خصائص هذه المركبات موضحة فى الجدول مقارنة الأيدروكربونات الكلورينية فإن المبيدات الفوسفورية العضوية والمثيل كربامات أقل ثباتا لحد كبير فى التربة. هذه المركبات أكثر سمية على الإنسان عن الأقسام الأخرى من المبيدات . كمثال فإن الجرعة القاتلة النصفية LD50 عن طريق الفم للباراثيون تساوى ٦ - ١٢ ملجم كجم-١ مقارنة بالندت ١٠٠ - ٤٠٠ ملجم كجم-١ يجب اتخاذ الحطة عند المواقع الملوثة ببعض من هذه المبيدات لتقليل التعرض الأسمى .

مبيدات الحشائش Herbicides

بينما تسود المبيدات الحشرية السوق الاقتصادى من حيث الكمية المنتجة والمباعة خلال الخمسينات والستينيات فإن مبيدات الحشائش العضوية تقع على صدارة المجموعة منذ ذلك الوقت . العدد الكبير من أقسام مبيدات الحشائش تمثل عائلة أكر تعقيدا من المركبات يوجد ما يقارب ١٠ - ١٢ من الأقسام الكبرى للمواد القاتلة للحشائش والتي تستخدم فى وقاية المزروعات .

الجدول (١٠-٢) توضح أن تسعة مبيدات حشائش كبرى تمثل مدى واسع من فيه Kh , Koc , Sw ولكن لها مدى متوسط من الثبات بمتوسط نصف فترة حياة ١/٢ ٣٦ يوم . المركب جليفوسات هو ملح الأيزوبروبيل أمين للمركب ن - (فوسفومثيل) جلايسين . هذا المبيد شديد الذوبان فى الماء حيث أنه يدمص بسرعة وبشدة بواسطة سطوح الطين المشحونة سلبيا ومن المحتمل أن تكون بواسطة نفس القوى حيث أنها ترتبط على الطين وليس على المادة العضوية . الجليفوسات المرتبط فى صورة غير متحركة فى الأرضى ولها ضغط بخارى غير مقاس . بسبب الاستخدام المكثف للأترازين والالاكلور ثم الكشف عنها فى الماء الأرضى .

نماذج المعالجة Remediation models

نماذج تسرب المبيد تلعب دورا متزايدا فى إدارة التعامل وبحوث المبيدات . لمزيد من الدراسات المرجعية المختارة عن تكنولوجيا النمذجة يمكن الرجوع لمراجع Jarvis , Bergstrom and Bravn (1995) . لقد استخدمت عمليات تفاعل منطقة الفادوز

(VIP) والنموذج الرياضي استخدمت بواسطة McClean et al., (1988) لترتيب مراتب القدرة على التسرب وتطهير ثمانية مبيدات كلورينية وفوسفورية عضوية كوسيلة ممكنة لتقييم إمكانية إجراء المعالجة . VIP طورت في الأصل لتقييم مصير المواد الخطرة في المنطقة غير المشبعة من التربة لمعاملة الأرض الملوثة بالزيت . لقد تم فحص تواجد مبيدات دايسلفوتون والفورات والمثيل برلثيون والبارلثيون والالدرين والاندوسلفان ، هبتاكلور والتوكسافين في دراسة McClean لقد أجريت دراسات في التربة دراسات في التربة الرملية بمنطقة كيدمان لقياس نصف فترات الحياة $t_{1/2}$, Kd , Kh . لقد تنبأ النموذج بعدم حدوث هجرة مؤثرة للماء الأرضي أو الهواء . لقد تنبأ النموذج كذلك بحدوث بعض الفقد للتوكسافين بسبب التطهير .

REFERENCES

- Alexander, M. (1980). Biodegradation of chemicals of environmental concern. Science, 211, 132-138.
- Aspelin, A. (1996). Pesticide industry sales and usage: 1994 and 1995 market estimates. U.S. EPA No. 733-K-96-001, Washington, DC.
- Brooks, G.T., (1977). Chlorinated insecticides: retrospective and prospective. ACS Symp. Ser., No. 37, American chemical Society, Washington, DC, pp. 1-20.
- Curtis, C.R. (1995). The public and pesticides: exploring the interface, Natl. Agric. Pestic. Impact Assesment Prog, U.S. Dept., Agric., Washington, DC, 95 pp.
- Donaldson, S.g. and Miller, G.C. (1997). Transport and photolysis of pentachlorophenol in soils subject to evaporating water. J. Environ. Qual., 26, 402-409.
- EPA (1991). The superfund program: ten years of progress, EPA/540/8-91/003. Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, DC, 97 pp.
- Flury, M., fluhler, H., Jury, W.A. and Leuenberger, J. (1994). Susceptibility of soils to preferential flow of water: a field study. Water Resources Res., 30, 1945-1954.

- Ghodrati, M. and Jury, W.a. (1990). A study of using dyes to characterize preferential flow of water. *Soil Sci. am.*, 54, 1558-1563.
- Guth, J.A. (1983). Untersuchungen zum Verhalten von Pflanzenschutzmitteln I im Boden. *Bull. Bodenkundliche ges. Schweiz (BDS)*, 7, 23-33.
- Hamaker, J.W. and Thompson, J.M. (1972). Adsorption. In: *Organic Chemicals in the Soil Environment* (ed. C.L.A Goring and J.W. Hamaker), Ch. 2, Marcel Dekker, New York, pp 49-144.
- Hornsby, A.G., Wauchope, R.D. and Herner A.e. (1996). *Pesticide Properties in the Environment*. Springer, New York, 237 pp.
- Isensee, A.R., Nash, R.G. and Helling, C.S. (1990). Effect of conventional vs. no tillage on pesticide leaching to shallow groundwater. *J. environ. Qual.* 19, 434-440.
- Karickhoff, S.W. (1981). Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils. *Chemosphere*, 10, 833-846.
- Krueger, R.f. and Seiber, J.N. (1984). Treatment and disposal of pesticide wastes. ACS Sym0. ser. No. 259, American Chemical Society, Washington. DC, 368 pp.
- Long, T. (1987). Groundwater contamination in the vicinity of agrichemical mixing and loading facilities, *Proc. 16th Ann. Energy Natl. Resour. Conf. nov. 1987, Chicago, IL*, pp. 133-148.
- Macdonald, J.A. and Kavanaugh, M.C. (1994). Restoring contaminated groundwater: an achievable goal? *Environ. Sci. technol.*, 28, 363-368.
- Mulbry, W. and Kearney, P.C. (1991). Degradation of pesticides by micro-organisms and the potential for genetic manipulation *Crop Protection* 10, 334-346. Butterworth-Heinmann.
- Noble, A. (1993). Partition coefficients (*n*-octanol-water) for pesticides. *J. chromatography*, 462, 3-14.
- Patel, Y.B., Shah, M.K. and Cheremisinoff, P.N. (1990). Methods of site remediation, *Pollut. Eng.*, Nov. pp. 58-66.

- Rice, C.P., Chernyak, S.M. and McConnell, L.L. (1997). Henry's Law constants for pesticides measured as a function of temperature and salinity. *J. Agric. Food chem.*, 45, 2291-2298.
- Sicbaldi, F. and Del Re, A.M. (1993). Relationships of pesticide octanol/water coefficients to their physiochemical properties. *Rev. environ. Contam. Toxicol.*, 133, 59-89.
- Steverson, E.M. (1991). Provoking a firestorm: waste incineration, *Environ. Sci. technol.* 25, 1808-1814.
- Tan, K.H. (1993). *Principles of Soil chemistry*. Marcel Dekker, New York, 362 pp.
- Tortenson, N.T.L. (1987). Microbial decomposition of herbicides in soil In : *Progress in Pesticide Biochemistry and Toxicology* (eds D.H. Hutson and T.R. Roberts), vol. 6. Wiley, Chichester, pp. 249-266.
- USDA – Economic Research Service (1997). *Agricultural Resources and Environmental Indicators, 1996-97*. Agriculture Handbook No. 712, U.S. Dept. of Agric., Washington, Dc.
- Wania, F. and Mackay, D. (1996). Tracking the distribution of persistent organic pollutants. *Environ. Sci. technol.*, 30, 390-396.
- Woodward, R.E. and Hartely, J.N. (1990). Soil remediation techniques at uncontrolled hazardous waste sites: Critical review discussion papers. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 40, 1232-1240.

ثانياً : التكوين والانحيار الحيوى لملوثات الهواء

عدم الامتثال الكبير لدور الكائنات الدقيقة يرتبط بنورها فى التخليق وتحطيم ملوثات الهواء . هذا الموضوع فى الغالب لا يتضمن فى اعتبارات الانحيار الحيوى ولكن من المناسب تضمينه مع المواد السامة العضوية . بالإضافة إلى ذلك فإنه مع إنتاج مواد متطايرة ضارة على الإنسان والحيوانات والنباتات أو الغلاف الحيوى بوجه عام فإن الكائنات الدقيقة تعمل بأسلوب مناظر للتحويلات التى ينظر إليها بشيوع على أنها عمليات تنشط .

ملوثات الهواء التي تكونها أو تحطمها الكائنات الدقيقة قد تكون هامة في منطقة التروبوسفير والاستراتوسفير أو كلاهما . طبقة التروبوسفير تمتد لأعلى من سطح الأرض إلى ارتفاع ٨ وحتى ١٢ كيلومتر وهي المنطقة التي تتناقص فيها الحرارة مع زيادة الارتفاع . أعلى من هذه المنطقة توجد طبقة الاستراتوسفير والتي فيها ترتفع الحرارة مع زيادة الارتفاع . المنطقة عند قمة التروبوسفير تعرف بطبقة تروبوبوز .

ملوثات الهواء تتكون أو تنهار بواسطة الكائنات الدقيقة قد يكون لها واحد أو أكثر من التأثيرات :

أ - البعض قد يساهم في سخونة الكرة الأرضية وهو التغير الذي يكون له نتائج مدمرة . هذه الظاهرة تعرف بتأثير الصوبة الزجاجية Greenhouse effect .

ب - البعض مثل أكسيد النيتروز (N_2O) قد يصل إلى طبقة الستراتوسفير وعندها يمتزج في سلاسل من التفاعلات التي تؤدي إلى تحطيم أوزون O_3 طبقة الاستراتوسفير . فقد الأوزون يؤدي إلى عدد من التأثيرات المدمرة وفي جزء منها بسبب أن الأوزون يقلل كمية الأشعة فوق البنفسجية UV التي تصل إلى سطح الأرض . النتيجة تتمثل في زيادة ضوء الأشعة UV والتي تؤدي إلى زيادة في سرطان الجلد في الإنسان وكما نوقش بعد فإن النشاط الميكروبي في التربة هو من العوامل الكبرى غير المباشرة التي تسبب سرطان الجلد . الزيادة في تدفق الأشعة فوق البنفسجية إلى سطح الأرض يؤدي إلى تأثيرات ضارة على حياة النبات .

ج - بعض ملوثات الهواء تزيد من مستويات الأوزون في التروبوسفير وهذا التغير ذات تأثيرات محسوسة . الأيدروكربونات المتطايرة وأول أكسيد الكربون وأكاسيد النيتروجين NOx تتضمن في هذه العمليات . أكاسيد النيتروجين تمثل مجموع أكسيد النيتريك (O) وثاني أكسيد النيتروجين (NO_2) .

د - العديد من الغازات (NOx وبعض الأيدروكربونات و C_n) تتداخل لتكوين الغفجان الضوئي الكيميائي وهو الملوث الرئيسي الذي يؤثر على الإنسان خاصة في المناطق الحضرية .

هـ - على المستوى المحلي بعض الملوثات تكون بعضة Obnoxious بسبب رائحتها الكريهة .

و - بعض الملوثات مثل NOx ضارة على النباتات والتي تضر في الغالب حتى عند التركيزات القليلة نسبياً التي توجد في الغلاف الجوي .

س- القليل من الملوثات تشترك في التفاعلات الكيميائية والتي بدورها يكون لها نتائج كبرى . كمثل فإن المنتج الفيكروبي الذي يؤثر على تركيزات قواعد الايتروكسيل (OH). ذات أهمية كبرى لأن OH تؤثر على سلوك وكيمياء المكونات الجوية الأخرى والتي بدورها تؤثر على المناخ أو يكون لها تأثير مباشر على الاحيان .

السبب الأعظم للاهتمام بالتغيرات المناخية يطلق عليها تأثير الصوبة . تستقبل الأرض كمية مهولة من الطاقة الشمسية . هذه الطاقة تنقل في الأساس من الإشعاع في المنطقة المرئية اللطيف المغناطيسي الكهربى والذي لا يؤثر على الامتصاص في الغلاف الجوى . بسبب أن الأرض توجد في حالة توازن حرارى تقريبا فإنه فى الغالب فإن نفس كمية الطاقة تشع من الأرض . هذا ولو أن الإشعاع من سطح الأرض يكون في منطقة الأشعة تحت الحمراء من الطيف . على عكس الإشعاع الساقط فإن الأشعة تحت الحمراء تمتص بشكل فعال فى الغلاف الجوى . امتصاص هذه الأشعة تحت الحمراء فى الغلاف الجوى يؤدي إلى أن سطح الأرض يكون ذات متوسط درجة حرارة حوالى 30°C أعلى عما هو الحال مع عدم وجود الغلاف الجوى بسبب أن الغلاف الجوى يعمل كمصيدة للحرارة كما هو الحال مع الكثير من الصوب المعرضة لضوء الشمس وتعرف الظاهرة الجوية بتأثير الصوبة الخضراء Green house effect .

بعض مكونات الغلاف الجوى ذات تأثير خاص فى امتصاص الأشعة تحت الحمراء : CO_2 , CH_4 , N_2O , O_3 والكوروفلوروكربون . هذه يطلق عليها غازات الصوبة . فى هذا المقام تعطى أهمية لغازات CO_2 , CH_4 , N_2O بسبب دورها الميكروبي فى تكوينها . إذا زادت تركيزات هذه الغازات فإن درجة حرارة الأرض تزداد . الأنشطة الأدمية تنشط العمليات الميكروبية التي تؤدي إلى كميات كبيرة من الميثان والأكاسيد النتروجينية والغازات الأخرى فى الغلاف الجوى .

العديد من التأثيرات تحدث إذا زادت درجة حرارة الأرض بمقدار $1 - 2^{\circ}\text{C}$:

أ - مستوى المحيطات سوف يرتفع نتيجة للتمدد الحرارى للبخار وانصهار بحار السئج وربما بذوبان بعض أغطية الثلج القطبى . سوف يتأثر عدد مهول من الناس بسبب معيشتهم فى مناطق منخفضة والتي تكون تحت الماء .

ب - الإنتاج الزراعى سوف يتأثر بشكل خطير والزراعة سوف تجرى فى مناطق أكثر بعدا من خط الاستواء .

ج - النظم البيئية الطبيعية يمكن أن تتأثر بشكل خطير . أنواع الأحياء قد تفقد من بعض المناطق الخاصة والغابات قد لا تستمر طويلا محتفظة بنفس الأنواع أو قد يتم إجلالها بواسطة المراعى .

د - العديد من الأرض الرطبة قد تصبح مغمورة بالمياه وتنفد . لقد أجريت العديد من التقديرات عن الإسهام النسبي لكل غاز للتأثير الصوبية . هذه التقديرات تبنى على أساس زيادة هذه المركبات في الغلاف الجوى . ولو أن القيم تختلف لحد ما فإنه تم القول للعلم بأن الإسهامات النسبية لتأثير أكسيد الكربون والميثان وأكاسيد النيتروجين تكون فى حدود ٦٠ ، ١٥ ، ٥٠ % على التوالي (Rodhe , 1990) .

علماء الغلاف الجوى يميزون بين مصادر ومغاطس المركبات كل بمفرده . الكتلتات الدقيقة تمثل مصادر مختلف مكونات الغلاف الجوى : المصدر الوحيد ، المصدر الأكبر ، المساهم الكبير . فى عدد من الحالات فإنها تعمل كمغاطس كمثل فإنها تكون مسؤولة عن إزالة المكون . تقوم بهذا العمل عن طريق التمثيل أو هدم المركب حيث تعمل على تلاصقه مع الأرضى أو المحيطات ومن ثم فإن التداخل بين الهواء والأرضى أو البحار يعتبر عامل سيطرة فى الدور النسبى للكتلتات الدقيقة كمغاطس . إذا لم يحدث تغير فى التركيز فى الغلاف الجوى فإن مجموع المصادر والمغاطس تكون متساوية . إذا كانت قسمة المصادر أكبر من المغاطس فإن التركيز فى الغلاف الجوى سوف يزداد إذا كانت الانبعاثات العالمية أصغر من المغاطس فإن هذا التركيز سوف ينخفض . الأرضى والمحيطات وهى تمثل اليبانات التى من خلالها تقوم الكتلتات الدقيقة بإسهاماتها الرئيسية لكيمياء الغلاف الجوى وفى الغالب يكون فى تزامن لكلا المصدر والمغاطس لمركبات خاصة اعتمادا على الظروف البيئية للنشاط الميكروبي وتركيز الغاز فى الهواء وغيرها من العوامل .

مع الأخذ فى الاعتبار المكونات المختلفة للغلاف الجوى يكون من الأهمية التمييز بين مراكز كبيرة من الحضر ، مواقع النشاط الصناعى المكثف ، المناطق الريفية ، والمناطق الكبرى أو حتى الكرة الأرضية . المجموع أو المركز الصناعى قد يكون المصدر الكبير للتلوث الصناعى ولكن المغاطس قد يكون كبير بما فيه الكفاية بحيث أن التأثير فى المناطق الأكبر لا يمكن للكشف عنه . تبانيا وبسبب مساحة السطح الكبيرة لكتلة الأرض والبحار فإن تأثير النشاط الميكروبي فى الأرضى والمحيطات قد تحجب للتغيرات الخطيرة المرتبطة بالأنشطة الأهمية .

العديد من أجناس البكتريا والفطريات والطحالب وصفت بأنها تلك التى تنتج أو تستهلك المركبات المعروف عنها الأهمية لمولوثات هوائية أو تسبب تغير الغلاف الجوى . هذه ليست بالضرورة الكتلتات التى تقوم بوظيفتها فى الطبيعة . عزلات المعامل قد لا تكون متوفرة فى الطبيعة أو أنها قد تتأثر بالعوامل البيئية بطرق تؤدى إلى تكوين غاز محسوس أو تحطمه . بالنسبة للأنواع التى تقوم بهدم هذه الغازات فقد لوحظ أن الكتلتات التى درست فى المعمل فى العادة تقدم الغازات كوسائط فى تراكيزات أعلى كثيرا مما وجد فى الطبيعة ومن الواضح أن هذه الكتلتات تعمل مع التراكيزات المعتدلة فى الغالب أو دائما

وهي تختلف عن تلك الشائعة التي استخدمت في التقييم المعلى . لهذه الأسباب يوجد عدم يقين محسوس حول الأجناس أو حتى الأنواع من للكائنات الدقيقة الهامة في الانهيار الحيوى أو تكوين هذه المكونات فى الغلاف الجوى .

ثانى أكسيد الكربون

المسبب الكبير للاهتمام بثنائى أكسيد الكربون يتمثل فى دوره كغاز للصوبة . ولو أنه غير ذات كفاءة مثل الغازات الأخرى على الأساس الجزيئى فى امتصاص الأشعة تحت الحمراء ومن ثم يساهم فى تأثير الصوبة والزيادة فى تركيزات التى حدثت فى السنوات الحديثة كانت كبيرة جداً مقارنة بالمركبات الأخرى ومن ثم فإن هذه المركبات تمثل للغازات ذات التأثير المحسوس على تغير المناخ . بالإضافة إلى ذلك فإن التوقعات تشير إلى إسهام هذا الغاز فى سخونة جو الأرض والتي سوف تستمر فى القرن الحالى .

الميزانية العالمية التى تم رصدتها للتعامل مع ثنائى أكسيد الكربون موضحة فى الجدول (١٠-٤) . الكائنات الدقيقة تمثل مصادر كبرى لهذا المنتج بسبب أن الكثير من ثنائى أكسيد الكربون الذى تتأصل فى التربة تأتي من الانهيار الميكروبي للمادة العضوية والمخلفات النباتية وأن الجزء الأكبر الذى ينبثق مع مياه البحار يتأتى من تنفس الطحالب وكذلك الانهيار الحيوى بواسطة الأنواع عضوية التغذية . لقد لوحظ أن أكثر من ١٠ أضعاف ثنائى أكسيد الكربون تنتج بواسطة الميكروبات عما هو الحال مع الناتج من احتراق الفحم وغيره من الوقود الحفرى . هذا ولو أنه بسبب أن احتراق الوقود الحجري يعتبر مدخل إضافي لما افترض أنه متوازن بناء على المصادر والمخاطب الطبيعية تكون متساوية ، لذلك فإن الإسهام الأسمى يتمثل اضطراب التغيرات المناخية الكبيرة . الدور الناتج للكائنات الدقيقة كمخاطب لثنائى أكسيد للكربون مؤكد كما فى الجدول (١٠-٤) من كمية CO₂ التى تم تثبيتها بواسطة الكائنات الحية .

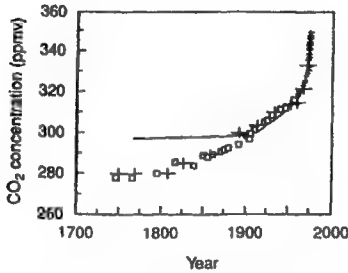
جدول (١٠-٤) : الميزانية العالمية لثنائى أكسيد الكربون

Contribution	Kg C x 10 ⁹ / year
Sources	
Oceans	105,000
Land (microbial degradation)	68,000
Fossil fuel combustion	6,000
Sinks	
Oceans , gross (algal photosynthesis)	92,000 – 108,000
Land , net ^b	60,000

^aFrom Schlesinger (1995) and Wuebbles and Edmonds (1991).

^bDifference between CO₂ fixed and respired by higher plants .

زيادة ثاني أكسيد الكربون واضحة كما في بيانات الشكل (١٠-١) . في القرنين الأخيرين زادت التركيزات من ٢٨٠ إلى ٣٥٥ جزء في المليون على أساس حجمي PPMV لو ميكروليتر لكل لتر . البيانات عن الغلاف الجوي في السنوات الماضية تأتت من تحليل فقاعات الهواء في كواب الثلج في الأرض الخضراء والقطب الشمالي والتي عزلت من الهواء المحيط حيث أن الفقاعات تتكون . الارتفاع الواضح في الكميات في الضلاف الجوية تكون متوازنة ويفترض إسهامها في الحرق الأنمي للوقود الحفري والتصحّر والتغير في استخدامات الأرض . التغيرات في استغلال الأرض أدت إلى تحطيم مكثف بواسطة الكائنات الدقيقة للمادة العضوية في الأراضي .



شكل (١٠-١) : التغير في تركيز ثاني أكسيد الكربون مع الوقت . مأخوذة من (Kammen and Marino, 1993)

لإدراك كمية وقيمة انفراد ثاني أكسيد الكربون بواسطة الاحتراق الميكروبي للمادة العضوية في التربة يكون من الضروري أن تأخذ في الاعتبار أن الأراضي تحتوي على (مع استخدام نفس الوحدات الموجودة في الجدول ١٠ - ١) 1.6×10^6 كجم من الكربون . لقد اقترحت الحسابات أن ٧٦,٥٠٠ كجم من هذا الكربون يحدث له معدنة كل سنة مع كثير من ثاني أكسيد الكربون . هذا يأتي من العمليات الميكروبية والبعض يأتي من تنفس الجنور . عند الاقتران سوف تعود كمية متساوية من ثاني أكسيد الكربون للتربة وتقريبا جميعها تحدث بواسطة البناء الضوئي للنباتات الراقية . هذا ولو أن الكثير من العمليات الزراعية المكثفة وميكنة الزراعة التي حدثت في أواخر القرن الثامن عشر كانت مصحوبة بتحويل الأراضي البكر إلى أرض زراعية لأسباب لم نتأكد بشكل كامل فإن زراعة الأرض البكر كانت مصحوبة باختفاء كثيف للمادة العضوية في الأراضي

وكان النقد يتراوح من ٢٠ إلى ٤٠% وأحياناً أكثر . الخفض يكون سريعاً في البداية وبعد ذلك يكون يتابع الاختفاء قليل وفي الغالب بعد ٢٠ سنة من الزراعة . سبب الاختفاء : الانهيار الميكروبي للمادة العضوية التي لم تكن متاحة من قبل . في الفترة ما بين ١٨٥٠ و ١٩٨٠ حدث نقص لو خفض في محتوى الكربون في الأراضي بحوالي ٤٠٠٠٠ × ١٠ كجم . بالإضافة إلى ذلك فإن نظم التغير في استخدام الأرض كانت مرتبطة بكثير من الزراعة الكثيفة والمكثفة مما أدى إلى فقد ميكروبي للمادة التبلتية التي كانت موجودة في السابق على الأرض والحرق المتعدد لكثير من الكتلة الحيوية النباتية وقد ساهمت بحوالي ٨٠٠٠٠ × ١٠ كجم من الكربون . الكثير من ثاني أكسيد الكربون هذا من التغيرات في استخدام الأرض حدث في المنطقة المعتدلة في الفترة بعد ١٨٥٠ ولكن الإسهام من المناطق الاستوائية أدى إلى زيادة الغاز في الغلاف الجوي بسبب أن ثاني أكسيد الكربون ينوب في كميات كبيرة من مياه البحار والكتلة الحيوية في بعض البيئات قد تزداد .

لقد تأكد أن الانهيار الميكروبي هو المساهم الأكبر لثاني أكسيد الكربون في الغلاف الجوي ومن ثم يجب أن تؤخذ الكائنات الدقيقة في الاعتبار كمصدر رئيسي لتأثير الصوبة. هذا ولو أن دورها قبل ١٨٥٠ كان متوازناً بواسطة معدل إعادة الكربون من ثاني أكسيد الكربون إلى الغلاف الحيوي بواسطة العمليات الطبيعية . الزيادة الجارية في ثاني أكسيد الكربون في الغلاف الجوي تتمثل بدرجة كبيرة من احتراق الوقود الحفري وبسبب التحورات التي حدثت في استخدام الأرض فإنه مازال ينفرد من ١١٠٠ إلى ٣٣٠٠ كجم من الكربون إضافياً إلى الغلاف الجوي كل سنة وكذلك التغيرات في استخدام الأراضي الاستوائية (Houghton, 1995).

الميثان

الميثان مؤثر وذات أهمية لأسباب عديدة . بعد ثاني أكسيد الكربون يجرى الميثان من حيث الأهمية كغاز الصوبة . على أساس التركيب الجزيئي فإن الميثان أكثر فعالية بمقدار ٢٥ - ٣٠ مرة في امتصاص الأشعة تحت الحمراء ومن ثم يكون غاز أكثر تأثيراً في الصوبة ولكن انفراد الكميات الأكبر من ثاني أكسيد الكربون تجعل الميثان في المرتبة الثانية بعد ثاني أكسيد الكربون . الميثان يتفاعل في طبقة التروبوسفير وطبقة الاستراتوسفير الدنيا لإنتاج الأوزون O_3 حيث أنه يحطم O_3 في الاستراتوسفير العليا . الزيادة في تركيز الميثان CH_4 في الغلاف الجوي تؤدي إلى النقص في شفق الأيدروكسيل OH وهي التي تشارك في عدد من العمليات الهامة في كيمياء الغلاف الجوي . بالإضافة إلى ذلك فإن الميثان يتكسر في التروبوسفير مكوناً ثاني أكسيد الكربون وهو نفسه ملوث هام .

أكثر من نصف كمية الميثان التي تصل للغلاف الجوي ما هي إلا ناتج الكائنات الدقيقة (جدول ١٠ - ٥) بسبب عدم اليقين عن الكمية المنبعثة لا يكون في الإمكان تحديد النسبة المئوية التي تنتج من الميكروبات ولكن القيم الموجودة تظهر بوضوح أن ثلاثة أرباع الميثان تنشأ كمنتج نهائي للتمثيل الميكروبي في المجترات والأراضي المغمورة بالماء لزراعة الأرز والمستنقعات والأراضي المبلولة والمقالب حيث تقوم الكائنات الدقيقة اللا هوائية بهدم مخلفات النباتات وغيرها من المواد العضوية . ولو أن الغاز ينتج بشكل كبير بواسطة الكائنات الدقيقة فإن الكثير من هذا النشاط خاصة الزيادة في السنوات الأخيرة ترتبط بالأفعال والإجراءات الأدمية .

جدول (١٠-٥) : الميزانية العالمية للميثان

Contribution	Kg x 10 ⁹ / year		
	Ref 1	Ref 2	Others
Sources			
Microbial			
Ruminants	80 ± 20	80 – 100	
Wetlands	130 ± 70	120 – 200	109 ^b
Rice paddies	95	70 – 170	
Termites	10 ± 5	25 – 150	
Landfill	50 ± 25		
Oceans		1 – 20	
Tundra		1 – 5	
Other		23 – 80	
Nonmicrobial			
Biomass burning	30 ± 15	10 – 40	
Gas and oil production and transport	70 ± 40	10 – 20	
Coal mining	35 ± 10	10 – 35	
Solid waste	20	5 – 70	
Sinks			
Atmospheric reactions	450 ± 10		
Soil, microbial degradation	30 ± 25		29 ^c

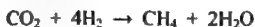
^aFrm Lelieveld et al., (1993) and Topp and Pattey (1997) (Ref. 1) and from Tyler (1991) (Ref.2).

^bBartlett and Harriss (1993) .

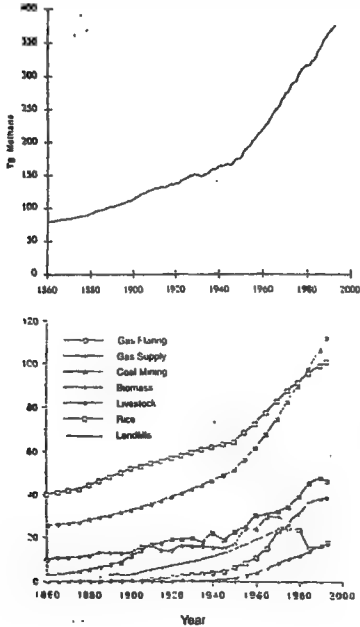
^cDorr et al., (1993) .

تحليل عينات مراكز التلج والغلاف الجوى الحالى أظهرت حدوث تغيرات درامية فى تركيزات الميثان . الغلاف الجوى فى الفترة AD 1500 كانت تحتوى ما يقارب ٠,٧ جزء فى المليون حجمى PPMV وأن بعض ١٠ × ١٠ كجم تكونت كل سنة بواسطة الكائنات الدقيقة اللا هوائية . على العكس يحتوى الغلاف الجوى الحديث ١,٧ PPMV والبيانات الموجودة فى الجدول (١٠ - ٥) أدت إلى الاقتراح بأن كميات ميكروبية تقارب ٣٥٠ × ١٠ كجم . معدل الانبعاث زاد بشكل ملحوظ فى السنوات الحديثة كما هو واضح فى الشكل (١٠ - ٢) . جزء كبير من هذه الزيادة يرجع إلى أن مساحات كبيرة من الأرض زُرعت بواسطة الأبقار ومن لازيادة المستمرة فى أعداد الأبقار وكثير من مقالب السفايات (جميعها ترتبط بالنشاط الميكروبي لإنتاج الميثان) وغيرها من الأسباب . زيادة الانبعاثات ستؤدى فى النهاية إلى ارتفاع الميثان بسبب الأنشطة الأدمية وقد تأكد ذلك مع بداية القرن العشرين والذي تولى مع زيادة ٢,٧ مرة فى أعداد الأبقار ومضاعفة المساحة المزروعة فى الأرض فى ذلك الحين (Khali and Rasmusser , 1993) . الزيادة أصبحت ملحوظة حديثا بعد الأربعينات كما هو واضح فى الشكل (١٠ - ٣) ولكن يبدو أن هذا المعدل اتجه نحو البطء فى الوقت الراهن بسبب الزيادة السريعة الأقل فى مجاميع الحيوانات وفى الأراضي التى استخدمت فى زراعة الأرز .

الكائنات الدقيقة والظروف البيئية والكيمياء الحيوية لتكوين الميثان درست باستفاضة . فى البيئات ذات الاهتمام هى حقول الأرز المغمورة والأراضي الرطبة والمقالب أو أحشاء الأبقار أو النمل الأبيض وبعض المواد المعقدة والتي يحدث فيها أو تنتج بواسطة التخمر اللا هوائى . الوسائط فى الأساس هى السليلوز والهيميسليلوز وغيرها من السكريات العديدة وغيرها من المواد العضوية المختلفة . هذه الوسائط تتأثر فى معظمها من المخلفات النباتية فى التربة والمحاصيل التى تستهلك بواسطة الحيوانات أو المواد العضوية التى توضع فى المقالب . الكائنات الابتدائية فى الأساس هى البكتريا وليس من بينها من ينتج الميثان . هذا ولولائها تهدم المواد المعقدة لتكوين ثنائى أكسيد الكربون والأيدروجين والأحماض العضوية وغيرها من الجزيئات العضوية البسيطة . بعض من المنتجات العضوية يحدث له تمثيل لاحق لإنتاج حمض الخليك وكثير من ثنائى أكسيد الكربون والأيدروجين . هذه المركبات الثلاثة هى الأساس وفى الغالب تكون الوحيدة ووسائط للبكتريا التى تحمل الميثان فعليا . هذه البكتريا تعرف بمنتجات الميثان Methanagens والتي تجرى واحد أو أكثر من التفاعلات الآتية تحت الظروف اللا هوائية المعقدة .



مصدر الطاقة للبكتريا التي تقوم بالتفاعل التآكسي هو الأيدروجين H_2 ومن ثم تعرف هذه البكتريا بالمتغذيات الكيميائية الذاتية أو Chemoautotrophs . لهذه البكتريا فإن ثاني أكسيد الكربون هو المستقبل النهائي للإلكترونات . بالإضافة إلى ثاني أكسيد الكربون زائد الأيدروجين وحمض الخليك فإن مغذيات الميثان تقوم بتخمير حامض الفورميك والميثانول والميثيل أمين وقليل من المركبات البسيطة الأخرى لتكوين الميثان (Topp and Pattey , 1997) ولكن يحتمل أن هذه ليست هامة في الطبيعة كحامض خليك وثاني أكسيد الكربون والأيدروجين .



شكل (١٠-٢) : الانبعاثات الكلية من الميثان التي ترجع إلى نشاط البشر : في أعلى والقاع تبعاً للنشاط

معدلات انبعاث الميثان من حقول الأرز المغمورة تقلبت من ٥ إلى ٩٠ جم لكل متر مربع خلال موسم النمو (Cao et al., 1996). تحدث عمليات مشابهة في المناطق اللا هوائية من المحيطات حيث كانت المواقع الرئيسية هي المنطقة الشاطئية ومصبات الأنهار . النشاط يسود كذلك في النمل الأبيض الذي يتغذى على الخشب أو المادة العضوية في التربة أو تعيش تكافيا مع الفطريات والمادة العضوية التي تستهلك بواسطة النمل الأبيض تتحول بواسطة البكتريا اللا هوائية في معدتها لإنتاج كميات محسوسة من الميثان من العديد من الأكوام الجديدة للنمل الأبيض التي ظهرت بسبب تصفية الأرض . ولو أن تقديرات الإسهامات العالمية للنمل الأبيض تختلف كثيرا فإن الجميع لجمع على أن مفصليات الأرجل هذه تعتبر مصادر هامة .

على المستوى العالمي فإن كمية الميثان التي تتكبد ميكروبيولوجيا تكون في نطاق ١٠% من الكمية الكلية التي تتحطم (الجدول ١٠ - ٥) . عدد من البكتريا المختلفة المؤكسدة للميثان والتي يطلق عليها متغذيات الميثان تم عزلها في مزرعة نقية ودرست تحت الظروف الصناعية . تقوم هذه البكتريا بعمليات الأكسدة التالية :



من هذا التفاعل يتضح أن هذه البكتريا هوائية وكقاعدة عامة فإنها تستخدم الميثان ولكن قليل أو عدم استخدام مصادر كربون أخرى للنمو . البكتريا الأخرى قادرة على إجراء التمثيل التصادفي ولكنها لا تنمو على الميثان . يبدو أن النشاط في الطبيعة يكون نتيجة للكائنات التي تتغذى على الميثان عما هو الحال مع مجاميع الكائنات الدقيقة الأخرى . هذا ولو أن الكائنات الخاصة التي تهدم الميثان عند مدى للتركيزات الموجودة في الطبيعة غير معروفة كما اتضح من الاختلافات في القابلية (Km) للغاز الحاصل بالكائنات في التربة وتلك التي درست في المزرعة (Conrad , 1996) بالإضافة لدورها في تحطيم الميثان في الغلاف الجوي فإن متغذيات الميثان تكون هامة ودات دور مؤثر في خفض الكمية التي تنبعث من حقول الأرز المغمورة والأراضي الرطبة وهي تعمل ذلك بواسطة العيش في طبقة هوائية رقيقة فوق التربة اللا هوائية وتؤكسد الميثان وتحرك لأعلى من المنطقة ناقصة الأكسجين Anoxic . لقد تم تناول الحدود الحرجة للوسائط غير الغازية ولكن الانهيار الحيوي للوسائط الغازية قد يكون له حدود حرجة أيضا ، لذلك فإنه عند التركيزات المنخفضة جدا يتوقف أكسدة الميثان . هناك كائنات لا هوائية غير موصفة قادرة كذلك على أكسدة الميثان وقد تلعب دورا في تحول الميثان في رواسب البحار .

من المدهش أن معدلات الانهيار الحيوي للميثان متشابهة في الأراضي عند الارتفاعات المختلفة وفي النظم البيئية المختلفة . بالإضافة إلى ذلك فإن درجة الحرارة لا يكون لها تأثير ملحوظ على هذه العملية والتي لها نور على التحولات الميكروبية الأخرى.

يبدو أن السبب يتمثل في مقدرة مجاميع البكتريا المتغذية على الميثيل في الأراضي المهيأة لأكسدة الميثان أكبر من معدل انتشار الغاز من الغلاف الجوي الأعلى إلى المواقع في التربة التي تؤدي للكائنات دورها عندها .

أكاسيد النيتروز Nitrous oxide

أكسيد النيتروز في الغلاف الجوي ذات اهتمام من الناحية العملية لسببين . السبب الأول أنه ماص جيد للأشعة تحت الحمراء ومن ثم فإنه غاز صوب . على أساس الوضع الجزيئي فإن هذا المركب أكثر فاعلية ١٠٠ مرة أكثر من ثاني أكسيد الكربون . لقد قدر العديد من الباحث أن هذا الغاز يساهم بمقدار ٢ - ٦% في تأثير الصوب . السبب الثاني أن هذا الغاز بالضرورة خامل ومن ثم لا يتحطم بسهولة في طبقة التروبوسفير ولكنه ينتشر ببطء من مستوى الأرض خلال التروبوسفير وأكسيد النيتروجين NO ينشأ من NO₂ التي تتدخل وتحطم الأوزون في الاستراتوسفير بسبب أن NO تستهلك في تحطيم الأوزون يعاد تكوينها فإن العملية تكون عبارة عن عملية تحفيز ضرورية .

يتكون الأوزون بفعل ضوء الشمس على الأكسجين (O₂) لإعطاء أكسجين نرى (O) وهذا يتفاعل بسرعة لتكوين الأوزون O₃ . في الاستراتوسفير يكون الأوزون ماص فعال للأشعة فوق البنفسجية ومن ثم يقلل من شدة الضوء فوق البنفسجي والذي يصل إلى سطح الأرض . إذا كان تركيز الأوزون في طبقة الاستراتوسفير منخفضاً وبفعل ND الذي يتكون من N₂O (وكذلك بواسطة أكاسيد الكلورين التي تتكون من الكلوروفلوروكربون) فإن كثير من الأشعة فوق البنفسجية سوف تخترق الغلاف الجوي وتصل إلى الأرض مما يؤدي إلى زيادة في سرطان الجلد ومن الممكن حدوث أضرار في العيون في الإنسان وكذلك إحداث تأثيرات ضارة على الإنتاج المحصولي ونمو البلاكتون .

الدور السلبي للكائنات الدقيقة كمصدر لأكسيد النيتروز N₂O تأكد في الحال من الميزان أو الميزانية العالمية لهذا المركب (الجدول ١٠ - ٦) ولو أن قيمة أو حجم المصادر المختلفة محل عدم اتفاق فإنه لا يوجد خلاف على أن العمليات الميكروبية في الأراضي والمحيطات تساهم بأكثر من الثلث وربما أكبر من ٩٠% من أكسيد النيتروز الذي يدخل الغلاف الجوي . ولو أن الإسهامات النسبية للأراضي الزراعية التي يتم زيادة خصوبتها بالأسمدة أو جعلها مراعى أو غابات والمحيطات بعيدة عن التصديق .

بالرغم من عدم اليقين عن قيمة وكميات المصادر المختلفة فإن الكائنات الدقيقة تؤكد وبشكل غير مباشر أنها المساهمات الكبرى في سرطان الجلد .

تحليل مراكز الجليد وقياس المستويات في الغلاف الجوي والنمذجة توضح أن تركيز N₂O في الغلاف الجوي قبل الثورة الصناعية (منذ ١٥٠ سنة مضت) كان تقريباً ٢٨٥

جزء في البليون جممي PPbv ولكنها زالت بالتدرج بعد ذلك . لقد كانت الزيادة ملحوظة بوجه خاص في الوقت الراهن (الشكل ١٠-٣) والتركيز الحالي يقارب 10^{-10} PPbv . في الوقت الحالي ارتفع التركيز بمقدار $0.2 - 0.3\%$ كل سنة . يبدو أن الزيادة ترجع إلى التغير في استخدام الأرض ، الكميات الكبيرة من الأسمدة الكيميائية التي تستخدم لإنتاج الغذاء ، الكميات المتنامية من المياخ البلدى التي تتلثى من الأعداد الكبيرة من الأبقار والزيادة في احتراق الوقود الحفرى . N_2O من الثلاثة المصادر الأولى من بين الأربعة أنتت من التحولات الميكروبية .

جدول (١٠-٦) : الميزان العالمى لأكسيد النيتروز N_2O

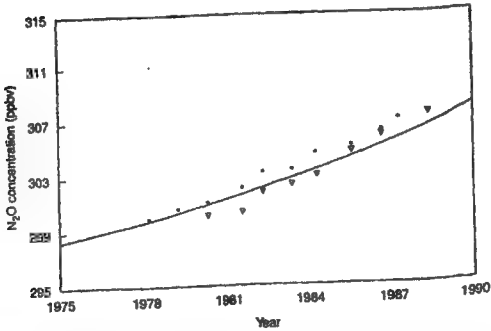
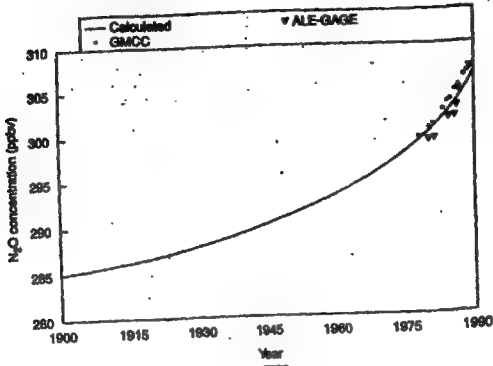
Contribution	KgN x 10^9 / year		
	McElroy and Wofsy (1986)	Davidson (1991)	Others references
Sources			
Microbial			
Ocean	2	2	$7 - 10^a$
Fertilized soil	0.8	0.5	
Grasslands	0.1	0.1	0.16^b
Forests	7.5 - 7.9	4.4 - 5.6	
Cultivated soil			4.0 ± 0.8^c
Fertilizer			1.19^d
Manure			1.06^d
Nonmicrobial			
Biomass burning	0.7	0.1 - 0.3	0.5^d
Fossil fuel combustion	4	< 0.1	0.75^d
Industrial			0.50^d
Sinks			
Stratospheric reactions	10.6		10.0 ± 3.0^e
Accumulation in stratosphere	3.5		3.8 ± 0.8^e

^aBange et al. (1996) .

^bMoser et al., (1996)

^cBeauchamp (1997)

^dKroeze (1944) .



شكل (١٠-٣): تركيز N_2O في الغلاف الجوي بعد أوقات مختلفة . البيانات مأخوذة من الحصر العالمي واستكشاف التغيرات المناخية (مشروع GMCC) ، تجربة فترة حياة الغلاف الجوي وتجربة الغازات في الغلاف الجوي على مستوى العالم (ALE - GAGE) والصلابات . مأخوذة من Kroeze ، 1994 .

المصدر النهائي للنتروجين هو N_2O المنبعث من الأراضي والمياه وهو :

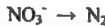
أ - النباتات أو البلاكتون المتبقية ، التربة أو المادة العضوية في المحيطات ، أو مخلفات الحيوانات التي تحلل وتحدث لها معدنة لإنتاج الأمونيوم .

ب- السيوريا وأصلاح الأمونيوم أو غيرها من المخصبات الكيميائية التي تضاف لأرض المزرعة . السيوريا تحتل ميكروبيولوجيا كذلك لإنتاج الأمونيوم . في بعض الحالات N_2O قد ينشأ من أسمدة النترات . الأمونيوم ينشأ من المصادر العضوية السيوريا أو التي تضاف كأسمدة وهي تتأكسد أساساً إلى النترات تحت الظروف الهوائية في الأرض والمياه . هذا التحول يعرف بالنترنة Nitrification ويمكن أن تجرى بواسطة البكتريا ذات التغذية الذاتية الكيميائية أو بواسطة الفطريات والبكتريا عضوية التغذية . المغذيات الذاتية الكيميائية التي درست بكثافة تحصل على الطاقة اللازمة لها من أكسدة الأمونيوم إلى نترت أو نترات ومن ثم فإن التحول هو عملية في خطوتين كل منها يتطلب أكسجين .



على العكس فإن المتغذيات على المواد العضوية لا تحصل على الطاقة من الأكسدة وتحتاج وسيط عضوي كمصدر للطاقة . ولو أن الحديد من الفطريات والبكتريا التي تتغذى على المواد العضوية اتضح أنها تقوم بعملية النترنة في المزرعة ولكن أي من هذه الأجناس هام في الطبيعة غير معروف . النترت لمغذيات المواد العضوية . الأهمية النسبية للكائنات ذاتية التغذية وعضوية التغذية في إجراء النترنة في الطبيعة تظل موضوع للجدال ولكن الأدلة التي توفرت أدت الاقتراح بأن المغذيات الذاتية تسود في الأرض على قيم حموضة قريبة من التعادل وأن المغذيات العضوية تمثل الوسائل الرئيسية لتكوين النترات في البيئات الحامضية التي تحدث فيها النترنة .

تحت الظروف اللا هوائية أو في الأرض الهوائية مع المواقع الدقيقة اللا هوائية فإن عدد من أجناس البكتريا تستخدم النترات كمستقبل لأكثرونها وتخزل النترات أساساً إلى N_2 :



البكتريا المزيلة للنروجين Denitrifying توجد بوفرة وقد تكون في غاية النشاط ولكنها تعتمد في البداية على الظروف الهوائية لتوليد النترات ويعتد على الكائنات اللا هوائية في خطوة إزالة النروجين . تقريباً جميعها بكتريا مغذيات عضوية . هذا ولو أنه يوجد قليل من البكتريا تستطيع إزالة النروجين عندما يكون الأكسجين متاح ولو أن الدليل على أهميتها في الطبيعة نادراً .

كلا إزالة النترات والنترتة للمتعذبات الذاتية الكيميائية فى العموم ليست كمية وليس كل النتروجين فى النترات المختزل يتحول إلى نتروجين N_2 وليس كل النتروجين من أكسدة الأمونيوم يتحول إلى نترات . فى كلا العمليتان فإن N_2O وفى العادة كميات أصغر من NO قد تتحرر . المسارات البيوكيميائية لكلا النترتة للمتعذبات الذاتية الكيميائية وإزالة النترتة أو التفاعلات التى تتضمن المنتجات التى تكونت لا حيويًا من هذه المواد المتوسطة وأظهرت أن N_2O , NO قد تتكون . هذا ولو أنه كما فى مسارات هدم المركبات العضوية فإن المادة المتوسطة أو المنتج الذى ينشأ داخل الخلية للبكتريا أو الفطريات قد يحدث لها تمثيل لاحق ومن ثم لا يظهر شيئًا فى البيئة المحيطة . هذا ولو أن الدراسات على الكائنات الدقيقة فرديًا وعينات الأرضى والمياه أجريت وأختبرت فى المعمل وقد كُنت وسائل التقييم فى الحقل أن N_2O , N تنتشر .

الميكانيكية البيوكيميائية لإزالة التربة تتضمن تحول تدريجى للنترات إلى النتروجين N_2 :



أكسيد النتريك (NO) قد لا يكون هو نفسه المادة المتوسطة ولكنها قد تكون فى اتزان مع المادة الوسيطة الفعلية . بعض البكتريا المزيلّة للنترات تغرد بنترت ، N_2O ، NO فى المزرعة ولكن الأنواع الأخرى قد تغرد اثنين أو واحد أو لا تغرد أى من هذه الوسائط . بالإضافة إلى ذلك فإن بعض الفطريات تكون N_2O هوائيًا من النترات ولا يوجد دليل أنها تمثل أهمية فى الطبيعة . من الممكن كذلك أن N_2O أو NO قد تتكون لا حيويًا فى الطبيعة بواسطة تفاعل يتضمن واحد أو أكثر من المواد الوسيطة أو منتجات إزالة النتروجين خاصة فى التفاعلات التى تتضمن النترت . فى بعض الأحيان يوجد ثلثى أكسيد النتروجين (NO_2) منبعثًا من التربة ولا تميل للقبول بأن هذا المركب نفسه عبارة عن منتج بيوكيميائى وقد ينشأ فى التفاعل الذى يتضمن واحد من المنتجات الميكروبية الفعلية أو قد يكون ناتج من التفاعل غير الحيوى بين NO , O_2 الذائب فى ماء التربة أو الأكسجين O_2 فى المسام المملوءة بالغاز .



العمليات المرتبطة بانبعث NO سوف نتناولها فيما بعد .

يوجد جدل عن الإسهامات النسبية لعمليات إزالة النتروجين والنترتة إلى نشوء N_2O فى الطبيعة . بعض العلماء يعضد عملية واحدة والآخرين يعضدون عملية أخرى . عندما يتم غمر الأرض المحتوية على النترات بالماء أو عندما تكون تحت العمليات والكائنات اللا هوائية أو فى الماء ناقص الأكسجين المحتوى على النترات تكون عملية إزالة

النيتروجين هي مصدر N_2O . هذا بينما في الأراضي أو المياه التي تعتبر هوائية فإن NO , N_2O قد تنشأ خلال أكسدة الأمونيوم ولكن من الممكن كذلك أن النترات التي تكون في النترية ينتشر في البيئة الدقيقة اللا هوائية حيث أن النترات تختزل وتعطى NO , N_2O . مما لا جدال فيه أن N_2O من أصل ميكروبي .

على المستوى العالمي فإن الكائنات الدقيقة لا يبدو أنها مغطس كبير لمركب N_2O والطريق الرئيسي الذي يحدث للتحطم من خلاله يتمثل في التفاعلات التي تحدث في الاستراتوسفير . هذا ولو أنها وبسبب مقدرتها على تمثيل المركب فإنها وبدرجة معينة تعتبر وسائل لتحطيمها . في الحقيقة وكما تظهر المعادلة الخاصة بالميكانيكية البيوكيميائية أن N_2O هو بادئ النيتروجين N_2 فإن كميات ضخمة من N_2O تتكون في عملية إزالة النيتروجين ويجب أن تتحطم في المواقع الدقيقة اللا هوائية قبل أن تترك الأرض وتتخل الهواء فوقها . هذا التحطيم اختزالي ، تحول لا هوائي . توجد أدلة أن العينات من التربة والبكتريا في المزرعة يمكن أن تقوم بهدم N_2O تحت الظروف الهوائية ومن ثم يجب أن يؤخذ في الاعتبار لميكانيكية الأكسدة لتحطيم هذا الغاز .

أكسيد النيتريك Nitric oxide

تقييم أهمية NO يجب أن تربط هذا الغاز مع NO_2 بسبب أن NO يتأكسد في الغلاف الجوي إلى ثاني أكسيد النيتروجين (NO_2) . خليط الغازين يرمز إليه بوجه عام NOx . من بين أسباب الاهتمام بالخليط NOx ما يلي :

أ - أنه يشترك في التفاعلات في التروبوسفير والتي تؤدي إلى تكوين الأوزون O_3 . في سلسلة من الخطوات التي تتضمن أن الأوزون مع الخليط NOx وكذلك الأيدروكربونات وضوء الشمس والضبخان الضوء كيميائي تتكون .

ب - في الضبخان الضوء كيميائي فإن الأوزون الذي يتكون يؤثر على وظائف الرئتان ويقاوم حدوث الربو ويسبب تأثيرات ضارة أخرى على صحة الإنسان . الأوزون سام كذلك للنباتات وهو مسئول عن تدهور الأشجار والغابات . الضبخان الضوء كيميائي يسبب التهابات العين كذلك .

ج - كلا NO , NO_2 تسبب سمية نباتية مباشرة . التركيزات الصغيرة مثل ٠,٦٠ Ppmv من NO أو ٠,٢٥ Ppmv من NO_2 تضر بالنباتات . تأثيرات التركيزات أقل من واحد Ppmv تتضمن خفض النمو ونقص البناء الضوئي والشيخوخة المبكرة وذبول الأوراق .

د - NOx تتدمج مع بخار الماء في التروبوسفير ومن ثم تتحول إلى حامض نيتريك وهو المكون الرئيسي للمطر الحامض . المطر الحامض يظهر في اتجاه الرياح من

انبعاثات NO_x , SO_2 وترسيب هذا المطر الغني بحامض النتريك وحامض الكبريتيك أو كلاهما قد يكون تأثير مدمر على البحيرات ونظم الغابات .

الوزن أو الميزانية العالمية لغاز NO في الغلاف الجوي موضحة في الجدول (١٠-١) . ولو أن الكميات المنفردة ميكروبيولوجيا أقل من تلك الواردة من مجموع حرق الكتلة الحيوية واستهلاك الوقود الحفوري والإضاءة والكسدة الأمونيا في الغلاف الجوي فإن الكمية ما تزال جوهرية . بالإضافة إلى ذلك فإنه على المستوى الإقليمي في المناطق التي يكون فيها الحرق واستهلاك الوقود قليلا كما في العديد من الغابات والمراعي فإن الإسهام الميكروبي النسبي قد يكون سائدا . المغطسین هما الترسيب الجاف والمبتل ، الترسيب المبتل يشير إلى عودة الملوثات للأرض مع ماء المطر أما الترسيب الجاف يشير إلى الانحصاص المباشر للملوثات بواسطة الأراضي والمحيطات والمياه الأرضية والنباتات .

جدول (١٠-٧) : ميزان أو ميزانية غاز NO على المستوى العالمي

Contribution	KgN x 10 ⁹ / year		
	Logan (1983)	Conrad (1990)	Wuebbles and Edmonds (1991)
Sources			
Microbial			
Soil	8 (4-6)	1 - 20	1 - 15
Ocean ^a	< 1		< 1
Nonmicrobial			
Biomass burning	12 (4-24)	2 - 40	4 - 24
Fossil fuel combustion	21 (14-28)	8 - 28	15 - 25
Lightning	8 (2-20)	1 - 20	8
Ammonia oxidation	1 - 10	1 - 10	
Sinks			
Wet deposition	12 - 42		
Dry deposition	12 - 22		
Total			25 - 85

^aMicrobial or photochemical .

التدفق الثاني لغاز NO من التربة للغلاف الجوى تميل الاثران بين تكوينه وتحطيمه وكمية هذا التحطيم قد تكون كبيرة ومن ثم فإن القليل يهرب من الأرضى أو المياه التى تتكون فيها . البكتيريا التى ترزّل النتروجين يمكن أن تختزل NO إلى N_2 بسبب أن المركب الأول يعتبر مادة وسطية أو يكون فى اتران مع المادة الوسيطة فى مسار إزالة النتروجين . لذلك فإنه ولو أن تقديرات المغطس على مستوى سطح الأرض لم يظهر أى دور تقليدى لصالح الكائنات الدقيقة فإن دورها الفعلى يجب أن يكون كبيراً جداً لأنها تحطم NO وفى النهاية تحول إلى N_2 (كمية ضخمة منه تنبعث إلى الغلاف الجوى) . هذا يمثل مغطس لا هوائى .

بالإضافة إلى ذلك فإن NO يتحطم فى الأرضى بواسطة التفاعلات اللا حيوية ويمكن أن تمثل هوائياً . لذلك فإنه حتى لو كانت عملية إزالة النتروجين لا تمثل مغطس مؤثر فإن غاز NO قد يمثل فى الأرضى تحت ظروف وجود الأكسجين Oxic وقد تتحول إلى نترات . هذا التحول ميكروبي لأنه يقل بواسطة تعقيم التربة فى الأوبوكلاف . البكتريا التى تتغذى على المواد العضوية قادرة على إجراء هذه الأكسدة . هذا ولو أن دور هذه العملية الهوائية فى الطبيعة تظل غير مؤكدة .

أول أكسيد الكربون Carbon monoxide

العديد من التأثيرات غير المرغوبة ترتبط بالزيادة فى أول أكسيد الكربون . هذا الغاز شديد السمية على الإنسان والمستويات القليلة معروف عنها أنها تسبب اضطراب خطيرة . أول أكسيد الكربون CO يعتبر مغطس رئيسى لقواعد الأيدروكسيل OH فى الغلاف الجوى وتحطيم OH بواسطة التركيزات الزائدة من CO تسبب تغيرات هامة فى التروبوسفير بينما خفض OH يزيد من التركيز وفترة حياة الغازات التى تتفاعل مع OH . أول أكسيد الكربون هام كذلك بسبب أن زيادة التركيز تؤدي إلى ارتفاع مستويات الأوزون فى التروبوسفير .

الوزن أو الميزانية العالمية لأول أكسيد الكربون أوضحت أهمية النشاط الميكروبي كمصدر ومنطس (الجدول ١٠-٨) . لقد قدر أن ١/٢ كمية أول أكسيد الكربون تنشأ وعلى الأقل بشكل غير مباشر من التحولات الميكروبية وأساساً فى التربة . المصدر الفعلى ليس هو CO نفسه ولكنه الميثان CH_4 الذى ينشأ بواسطة البكتريا اللا هوائية . تحرك الميثان إلى الغلاف الجوى حيث يتأكسد لا حيويًا إلى CO فى تفاعل مع الأيدروكسيل OH . بالإضافة إلى ذلك فإنه ولو أن تقديرات حجم المغطس الميكروبي تختلف بشكل كبير فإن المجتمعات الميكروبية فى التربة تمثل مغطس كبير واضح .

الإسهام الكمي للمحيطات كمصدر عالمي ودور الكائنات الدقيقة فى المحيطات غير مؤكد . القيم الأقل من ٩ والعالية ٢٢٠×١٠ كجم CO / سنة اقترحت . كلا العمليتان

ومما الأكسدة الضوئية للمادة العضوية الذائبة والعمليات الميكروبية عرفت كمصادر بحرية محتملة (Erickson , 1989) . هذا ولو أن عدد من البحوث أظهرت المقدرة الميكروبية لهذا العمل .

التركيز في الغلاف الجوى يتراوح من ٥٠ وحتى ١٧٠ PPMv التركيز يزداد بمعدل حوالى ١% كل سنة وحتى عند المواقع البعيدة من التلوث في المناطق الحضرية ومن ثم يصبح التروبوسفير أعلى في محتوى أول أكسيد الكربون (Khalil and Rasmussen , 1990) .

جدول (١٠-٨) : وزن أو ميزانية أول أكسيد الكربون على المستوى العالمى

Cotribution	Kg O 10 ⁹ / year	
	Khalil and Rasmussen (1990)	Seiler (1974)
Sources		
Microbial		
Oxidation of methane ^a	600	
Oceans (microbial) ^b	40	
Nonmicrobial		
Biomass burning	680	
Fossil fell combustion	500	
Oxidation of nonmethane hydrocarbonsc	690	
Plants	100	
Sinks		
Microbial degradation in soil	250	450 ^d
Stratospheric reactions		110

^aAtmospheric oxidation of methane that is chiefly produced by microorganisms in the biosphere .

^bRelative contributions of microorganisms and photochemical reactions are uncertain.

^cSome of these hydrocarbons are produced by microorganisms.

^dOther values : 7 - 10 (Potter et al., 1996) and 410 (Bartholemew and Alexander , 1981).

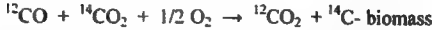
من منطلق القيم العنيدية للأكسدة اللا حيوية للميثان في الغلاف الجوى كمصدر كربون سائد أو غير مباشر فإن تقييم تكوين أول أكسيد الكربون ميكروبيا يجب أن تأخذ

فى الاعتبار المناقشة التى ذكرت قىلا عن إنتاج الميثان بواسطة الميكروبات اللا هوائية . بالإضافة إلى ذلك فإن الأرضى والمحيطات تنتج أول أكسيد الكربون ولكن فى كلا البيئتان فإن هذا الإنتاج قد ينشأ من التحلل اللا حيوى للمادة العضوية تحت تأثير ضوء الشمس . حقيقة أن إنتاج CO من التربة لا يزال بواسطة الميثبات أو التحميم الحرارى فى الأوتوكلاف أدى إلى الاقتراح بأنه فى غياب الإسهام الحيوى فإن عدد من البكتريا والطحالب والفطريات فى المزرعة والكائنات اللا هوائية غير الموصفة فى المفاعل الحيوى تنتج الغاز .

الدور الحيوى المباشر فى دورة أول أكسيد الكربون (على عكس تكوين أول أكسيد الكربون لا حيوى من الميثان) تكمن من الميزان العالمى واختبارات العينات البيئية . العديد من أجناس البكتريا تستطيع استخدام أول أكسيد الكربون كمصدر للكربون والطاقة . كلا البكتريا الهوائية واللا هوائية توجد بين أنواع بيسدوموناس ، سترپتوميسيس والباسيليس والسوكارديا والميكروباكتير يوم والكلوستريديوم . البعض يستخدم أول أكسيد الكربون كمصدر للطاقة وليس كمصدر للكربون ومن ثم تعمل كمتغذيات كيميائية ذاتية . فى العملية التى تجرى بواسطة الكائنات التى تستخدم CO كمصدر للكربون أو الطاقة فإن CO يتحول إلى ثانى أكسيد الكربون CO_2 . هذا ولو أنه فى بعض الميكروبات اللا هوائية التى تستخدم أول أكسيد الكربون قد تكون حامض خليك كذلك من CO والميكروبات التى تكون الميثان Methanogers قد تحول إلى الميثان . العديد من أجناس الفطريات والطحالب الخضراء قادرة كذلك على أكسدة CO إلى CO_2 . من سوء الطالع أن البحوث على هذه الكائنات الدقيقة تتضمن دائما تركيزات CO أعلى كثيرا مما يحدث فى الطبيعة . الكائنات الدقيقة فى التربة التى تزيل CO من الوسط الغازى لا تستخدم CO كمصدر للكربون . إذا قامت باستخدام كمصدر للكربون فإن ^{14}CO النظير المشع يفرس فى الكتلة الحيوية للأرض ولكن هذا لا يحدث . كما أن هذه الكائنات الدقيقة ليست ذاتية التغذية والتى تستخدم CO كمصدر للطاقة . إذا كانت ذاتيات التغذية مشتركة فى إزالة المستويات المحيطة من CO ومن ثم فإن إضافة $^{14}CO_2$ إلى الأرضى التى حدث فيها أكسدة لأول أكسيد الكربون ^{14}CO لا يفرس فى الكتلة الحيوية للتربة . هذه التجارب يمكن تلخيصها فى معادلتين . إذا تم ربط النمو مع البكتريا التى تتغذى على المواد العضوية فإن الكتلة الحيوية - ^{14}C يجب أن تتكون فى ظروف الاختبار هذه :



إذا كانت البكتريا ذاتية التغذية مسئولة فإن الكتلة الحيوية - ^{14}C سوف تظهر عندما يتم تخصيب التربة مع ثانى أكسيد الكربون المعلم إشعاعيا $^{14}CO_2$ (فى وجود ^{12}CO) حيث أن ذاتيات التغذية تستخدم ثانى أكسيد الكربون كمصدر للكربون الذى تحتاجه .



. الكتلة الحيوية المعطمة إشعاعيا لا تظهر . بعملية يتم فيها استبعاد البكتريا عضوية التغذية-التي تستخدم CO كمصدر للكربون وذاتية التغذية التي تستخدم كمصدر للطاقة تم الاستنتاج بأن الكائنات الدقيقة المسنولة تعمل بواسطة التمثيل التصادفي لأول أكسيد الكربون CO في أكسدة بسيطة .



العملية في أغلبها ميكروبية وليست لا حيوية حيث أن كميات كبيرة من CO لا تتأكسد في للتربة المعقمة بواسطة الأوتوكلاف أو أشعة جاما .

الإيدروكربونات غير الميثاقية No methane hydrocarbons

العديد من الإيدروكربونات الأليفاتية بالإضافة إلى الميثان وعدد من الإيدروكربونات العطرية تساهم في تلوث الهواء . كما هو واضح في الجدول (١٠ - ٨) فإن المصدر الأكبر لأول أكسيد الكربون CO (قدرت بمقدار 10×10^9 كجم / سنة) ينشأ من أكسدة الإيدروكربونات غير الميثاقية في الهواء . بعض من هذه الإيدروكربونات عبارة عن مواد متفاعلة في الخطوات التي تؤدي إلى تكوين الأوزون في الهواء . الايثيلين وهو أحد هذه المركبات بتركيزات منخفضة جدا ذات تأثير كبير على نمو النباتات ويؤثر على عدد من العمليات المرتبطة بتطور النباتات .

لقد تم الاهتمام بالايثيلين بشكل خاص بسبب تأثيراته الخطيرة على النباتات . كما هو واضح في الجدول (١٠ - ٩) فإن المصادر الرئيسية لهذا الاكسين تكون حيوية من الأراضي أسلما وجزء كبير من هذا المصدر ميكروبي . البعض الآخر ينشأ كذلك من مياه البحار ومن النباتات . العديد من الإيدروكربونات ثلاثية الكلور وجدت في الهواء فوق المحيط الاطلنطي الغربي كما تم الكشف عن الايثيلين والايثان والاستيلين في الهواء فوق المحيط الباسفيكي على بعد مسافة كبيرة من أية مصادر أرضية (Robinson et al., 1973) . لقد وجد الاستيلين في المحيط الباسفيكي والهندي بتركيزات أكبر مما كان متوقعا إذا كان ماء البحر والغلاف الحيوي في اتزان مما يوضح أنه ينتج في مياه البحار ثم ينبعث في الغلاف الجوي . من القيم التي تحصل عليها تم تقدير أن الأفراد العالمي للاستيلين من بينات البحار هي $0.2 - 1.4 \times 10^9$ كجم / سنة . ماء البحر يحتوي كذلك على البروبيلين ، ١- بيوتين والايثان وبعض منها يحتمل هروجه إلى الهواء . هناك ميل أن كثير أو معظم هذه الإيدروكربونات الغازية تنتج في مياه البحار نتيجة للنشاط الميكروبي ولو أن بعضها قد يكون نتاج التحطم الضوئي الكيميتي لإخراجات الطحالب (Wilson et al., 1970) . لقد تم الكشف كذلك عن الاستيلين والايثان والبروبان ون

أيزوبيوتان في الهواء في المواقع غير البحرية البعيدة عن المصادر الحضرية والصناعية ومن ثم فإن التكوين الحيوي في البيئات الأرضية يحدث (Forman , 1981) .

تكوين الاثيلين في الأراضي وبواسطة المزارع النقية للعديد من البكتريا موثق جيدا . هذا الغاز ينتج بوجه عام بكميات كبيرة في البرك المائية عما هو الحال في الأراضي غير المغمورة بالماء والعديد من أجسام البكتريا والفطريات تملك هذا النشاط في المزرعة النقية (Primrose , 1976) . بسبب أن القليل يتكون في التربة المعقمة مقارنة بالغير معقمة فإن النشاط يكون ميكروبي ولكن المجاميع المسئولة في الطبيعة تظل غير معروفة .

جدول (١٠-٩) : الميزان العالمي للتأثيلين

Contribution	Kg x 10 ⁹ year
Sources	
Biological	
Soils	23.3
Oceans	2.9 ^b
Nonbiological	
Biomass burning	7.1
Fossil fuel combustion	2.0
Sinks	
Reaction with OH	51.1
Reaction with O ₃	4.5
To stratosphere	1.7

^aFrom Sawada and Totsuka (1986) .

^bPlass - Dulmer et al (1995) estimate the emission to be 0.84×10^9 Kg / year

الاثيان والبروبان والبروبيلين والبيوتان تتكون كذلك في الأراضي خاصة عندما تغمر بالماء أو في البرك ولكن الكميات تكون صغيرة . ولو أن نشوء هذه الألكانات والألكينات يحتمل أن تكون ميكروبية فإن أنواع الكائنات الدقيقة التي تسبب هذا النشوء غير معروفة كذلك .

بعض النباتات يتطاير منها كميات كبيرة من أعداد المركبات كل منها قد يكون وسيط للكائنات الدقيقة في الأراضي أو المياه المجاورة . العديد من الأشجار تفرد أو ينبعث منها أيزوبرين والتربينات إلى الهواء ووجد أن الكمية الكلية من الأيدروكربونات غير المشبعة في المناطق الرطبة تقارب ١٠٠ جزء في البليون كربون (Rasmussen , 1981) . ليست الأشجار فقط ولكن العديد من الحاصلات الحقلية والبستانية تفرد وتحرر أيزوبرين والعديد من التربينات بما فيها α - بينين ، ميريسين ، ليمونين ، بيتا - فيلاندين

(Tingey , 1981) والابتعاثات العالمية السنوية لهذه الايدروكربونات تم حسابها بمقدار 10×250 كجم ايزوبرين و 10×147 كجم تريينات وكذلك 10×42 كجم مواد عطرية و 10×52 كجم برفاينات (Muller,1992) . التريينات (اساسا الليمونين ، الكامفين ، السابينين ، ٣-كارين ، الفلوبينا - بينين) تنبعث كذلك من العينات للمركزية من ارضية الغابات ومن ثم فلن الدور الميكروبي ممكنا .

لقد وجدت هذه المركبات فى مناطق بعيدة عن الحضر والتلوث الصناعى وهى البنزين ، التولوين ، الزيلينات وكل منها بتركيزات منخفضة كثيرا عن المناطق الحضرية (Ferman , 1981) .

من غير المؤكد لبا من هذه للتريينات والمركبات العطرية البسيطة تتكون بواسطة الكائنات الدقيقة فى المواطن الطبيعية او ما هو الاسهام الميكروبي النسبي لانبعاثات الالكانات والاكينات . هذا ولو أنه يوجد شك قليل فى أنها تنهار حيويًا عندما ينتشر الهواء المحتوى عليها إلى سطح الأرض أو المحيط . كمثال فلن الاثيلين يختفى عندما يتم تحضينه مع التربة والنشاط يلقى إذا تم تعقيم التربة . الحسابات من الدراسات المعملية أدت إلى الاقتراح بوجود مقدرة كبيرة لتحطيم هذا الملوث (Abeles et al., 1971) . هذا ولو أن هذه الأنشطة لم تؤخذ فى الاعتبار فى الميزانبات أو الموازين العالمية التى تم وضعها . البكتريا قادرة كذلك على استخدام الاستيلين كمصدر للكربون والكائنات الحية فى التربة تستطيع على نفس المنوال تمثيل البنزين فى الوسط الغازى . فى الحقيقة هناك احتمال أن كل من الايدروكربونات الالفاتية والعطرية المتطايرة والتريينات سوف تنهار حيويًا كجزئيات فى الهواء التى أدت فى تلامس مع الاراضى أو الماء ومن ثم لا تقدم حد خرج .

هاليدات الاكيل Alkyl halides

العديد من المركبات الهالوجينية التى تتكون حيويًا هامة كملوثات هواء . مركبات البرومين مشهورة فى هذا الخصوص بسبب كفاءتها على الاساس الجزيئى فى تحطيم اوزون طبقة الاستراتوسفير . العديد من مركبات البرومين وجدت فى الغلاف الجوى ولكن المثيل بروميد (CH_3Br) على وجه الخصوص مصدر كبير ورئيسى لبرومين الغلاف الجوى . الجزئيات البرومينية تلعب دورا كبيرا فى تحطيم الأوزون فى المنطقة القطبية الشمالية والجنوبية خلال التفاعلات الضوئية الكيميائية ولكنها تساهم كذلك فى استنزاف اوزون طبقة الاستراتوسفير فى المناطق غير القطبية . الاهتمام على مستنزفات الأوزون تركز بشكل رئيسى على بروميد الميثايل CH_3Br ولكن البروموفورم هام كذلك .

الكائنات الدقيقة هامة فى التدوير العالمى للمثيل بروميد فى طريقتين (الجدول ١٠ - ١٠) . هذه تكون مصدر فى المحيطات ومغطس فى التربة . يلاحظ أن القيم الموجودة

فى هذا الجدول معبر عنها بالكيلوجرام $\times 10^6$ / سنة على عكس البيانات فى الجداول السابقة التى عبر عنها بالكيلوجرام $\times 10^6$ / سنة . يوجد عدم يقين كبير عما إذا كانت المحيطات مصدر صافى أو منطس صافى لأن المحيطات ومن خلال أنشطة الطحالب والبلانكتون النباتية تفرد مركبات عضوية برومينية عندما توجد الكائنات المستولة . هذا ولسو أن المثل بروميد الذى ينوب فى المحيطات ويدخل الهواء يتكسر لا حيويًا وهذا قد يكون للتحويل السائد فى المياه التى لا توجد فيها الطحالب بوفرة .

جدول (١٠-١٠) : الميزان العالمى للمثل بروميد

Contribution	Kg $\times 10^6$ x year
Sources	
Oceans	3000 ^a
	26 – 100 ^b
Fumigant	5 – 80 ^a
	16 – 47 ^b
Biomass burning	10 – 50 ^c
Automobile exhaust	0.5 – 22 ^b
Sinks	
Microbial degradation in soil	42 \pm 32 ^d
Oceans	50 ^c

^aWever (1991) .

^bRistaino and Thomas (1997) .

^cOrmland (1996) .

^dShorter et al., (1995) .

الطحالب البحرية قادرة كذلك على إنتاج المثل بروميد والطحالب المرتبطة بالتلج القطبى يبدو أنه مصدر كبير فى كلا القطب الشمالى والجنوبى . فى هذه المناطق القطبية فإن الطحالب تكون منتجات برومينية هامة فى تحطيم الأوزون . لقد قدر Sturges et al. (1992) أن طحالب التلج فى القطب الشمالى والجنوبى تفرد ١٠ - ١٥٠ $\times 10^6$ كجم من الفسازات البرومينية كل سنة . الانفراد السنوى العالمى للمثل بروميد قدر بحوالى ١٠٠٠ $\times 10^6$ كجم من جميع مصادر المحيطات و ١٠ $\times 10^6$ كجم من طحالب البحار . (Wever, 1991)

الحجم الكبير لأنبعاث المثل بروميد فى المناطق القطبية لا يثير الدهشة لأن الكتلة الحيوية للبلانكتون النباتية فى الغالب كبيرة كما فى الينابيع فى محيط القطب الشمالى . هذه النموات يبدو أنها تساهم فى التركيزات العالية فى هواء القطب الشمالى .

الطحالب التي تغرد الميثيل بروميد ، داي بروموميثان ($\text{CH}_2 \text{Br}_2$) وفي بعض الأحيان CH Br_3 ليست قاصرة على المناطق القطبية وقد توجد كذلك في محيطات المناطق المعتدلة والاستوائية . الأنواع المسؤولة وهي الطحالب الدقيقة البلاتكتونية وبعض الطحالب الراقية التي تمثل بين الحشائش البحرية . المياه أصبحت فاتكة للتشبع بهذه المنتجات البرومينية وبذلك تعتبر من مصادر الهواء (Wever , 1993) .

فسي التربة ينهار الميثيل بروميد مع تكوين ثنائي أكسيد الكربون والبروميد يحدث نشاط قليل في غياب الأكسجين . بسبب أن المركب المضاد للفطر ليس له تأثير بينما المضاد الحيوي ضد البكتيريا ينشط الأكسدة فإن التحول يبدو بكثيرة . ولو أن مخلفات الميثان تشترك فسي العملية فإن البكتيريا الهوائية الأخرى غير المعروفة هامة كذلك . الانهيار يمكن أن يحدث كذلك في عمود مياه البحيرات , Oremland , 1995 Rice et al , 1996 و Shorter et al., 1995 .

كلوريد الميثيل ($\text{CH}_3 \text{CL}$) يتكون حيويًا كذلك في البحار . لقد تم تقدير الانبعاثات المستوى بمقدار $2,5 - 10 \times 10^5$ كيلوجرام . المركب ينتج بواسطة البلاتكتون النباتي وبواسطة مجاميع الطحالب وكذلك بواسطة الطحالب الكبيرة . يوجد مصدر أرضي كذلك لأن بعض الطحريات قد تقوم بتخليق المركب . العديد من الطحالب الكبيرة قادرة على تكوين الكلوروفورم (CH Cl_3) الذي ينبعث إلى الهواء .

البحار قد تكون مصدر ليونيد الميثيل ($\text{CH}_3 \text{I}$) ومعدلات الانبعاث تقارب $0,3 - 2 \times 10^6$ كجم / سنة . من بين الكائنات البحرية القادرة على تخليق يوديد الميثيل أنواع البلاتكتون النباتية والطحالب الكبيرة .

الروائح Odors

على عكس الاهتمامات العالمية والإقليمية للملوثات التي ذكرت قبلاً فإن هناك اهتمامات كبيرة بالمركبات التي تعطى روائح بواسطة الكائنات الدقيقة . الأخيرة ليست مثار المجتمع بشكل كبير ولكنها هامة بوجه خاص للناس الذين يعيشون بالقرب من مصدر أو مصادر هذه المركبات الضارة حيث تحدث تأثيراتها الصحية .

المنتجات كريهة الرائحة قد تكون من أصول عديدة . في بعض الحالات يكون المصدر مصنع معالجة الصرف الصحي غير المناسب أو البرك الراكدة . الروائح الكريهة قد تنتج من كتل كبيرة من المواد النباتية أو الحيوانية التي تترك كي تتحلل . في السنوات الحديثة تركّز الاهتمام على منتجات التحلل الميكروبي اللا هوائي للسباح الوارد من الأعداد الهائلة من الحيوانات الأليفة . لتحقيق الزراعة الجيدة وتقليل التكاليف والاستخدام النموذجي للمعدات يتم تركيز أعداد كبيرة من الأبقار والدواجن والأغنام والخنازير في مساحات صغيرة وليس من الشائع وجود آلاف من الأبقار والأغنام وأحياناً

تصل أعدادها لعدة آلاف في مساحة صغيرة جداً فقد تزيد أعداد الدواجن في مساحة صغيرة عن ١٠٠,٠٠٠ . هذا يؤدي إلى إنتاج كميات مهولة من السباح. كمثال فإن المعلق الذي يحتوي على ١٠٠٠٠ بقرة أو مزرعة تحتوي على ١٠٠,٠٠٠ فرخة أو ١٠٠٠ خنزير تنتج مخلفات حوالي ٢٨٠ ، ١٤ ، ٢ طن كل يوم . المشكلة مع هذه الروائح تصبح حادة إذا كان المعلق أو المزرعة قريبة من أماكن السكنى أو الأماكن التي تستخدم للترفيه .

المشكلة نسا من تحلل كميات كبيرة من هذه المخلفات التي تستهلك كل الأكسجين المتاحة والانهيار اللاحق يكون لا هوأى . القليل من الروائح الكريهة تظهر إذا تم صيانة الكائنات التي تقوم بالعمليات الحيوية الهوائية ولكن هذا صعب التحقيق علاوة على التكلفة العالية . عندما تصبح المخلفات لا هوائية فإنه يتم الوصول للحد الحرج في الحال وهو الحدود الحرجة قليلة جداً مع بعض المركبات ذات الروائح الكريهة .

فى الغالب تكون الأمونيا هى الانبعاث الكبير خاصة إذا كانت المخلفات حيوانية . الأمونيا تشق من اليوريا أو من مدى من المكونات النتروجينية الأخرى سواء من السباح أو السبول . هذه المركبات يحدث لها معدنة بسهولة وترتفع درجة الحموضة والأمونيا تتكون على درجة حموضة عالية من تطاير الأمونيوم فى الأتران . هذا ولو أن المركبات الأخرى معظمها عضوى والبعض غير عضوى (مثل H_2S) قد تتكون . العديد تكون من مواد نتروجينية أو تحتوي على الكبريت وتشمل الآتى :

١ - الأحماض العضوية : بيوتيريك .

ب- نتروجينية : نراى ، داى ، مونومثيل أمين والاثيل أمين وعبرها والاكول أمين الأخرى والإسكترول والانتول .

ج- المركبات التى تحتوي على الكبريت : كبريتيد الإيدروجين H_2S ، الدايمثيل سلفيد ، دايمثيل ديسلفيد ، الميثان والإيثان والبروبان ثيول (المراتفات ميثيل - اثيل - ن - بروبيل ميركاتباتات) .

تستخدم المرشحات الحيوية لهدم بعض من هذه الروائح .

Abeles, F.B., Craker, L.E. Forrence, L.E., and Leather, G.R.. Science 173, 914-916 (1971).

Bae, J., and McCarty, P.L., Water Environ. Res. 65, 890-898 (1993).

Brown, S.K., and Brown, L.R., Dev. Ind. Microbial. 22, 725-731 (1981).

- Cao, M., Gregson, K., Marshall, S., Dent, J.B., and Heal, O.W., *Chemosphere* 33, 879-897 (1996).
- Conrad, R., and Seiler, W., *Appl. Environ. Microbiol.* 40, 437-445 (1980).
- Deanmead, O.T., Simpson, J.R., and Freney, J.R., *Science* 185, 609-610 (1974).
- Erickson, D.J., III, *Global Biogeochem. Cycles* 3, 305-314 (1989).
- Ferman, M.A., in "Atmospheric Biogenic Hydrocarbons" (J.J. Bufalini and R.r. Arnts, eds.), Vol. 2, pp. 51-75. Ann. Arbor Science, Ann. Arbor, MI, 1981.
- Houghton, R.A., in "Soils and Global Change" (R. Lal, J. Kimble, E. Lwevine, and B.A. Stewart, eds.), pp. 45-65. Lewis, Boca Raton, FL, 1995.
- Junger, C., Seiler, W., Bock, R., Greese, K.D., and Radler, F., *Naturwissenschaften* 58, 362-363 (1971).
- Kanakidou, M., Bonsang, B., Le roulle, J.C., Lambert, G., Martin, D., and Sennequier, G., *Nature (London)* 33, 51-52 (1988)...
- Khalil, M.A.K., and Rasmussen, r.A., *Global Biogeochem. Cycles*, 2, 63-71 (1988).
- Kroeze, C., *Sci. total Environ.* 143, 193-209 (1994).
- Logan, J.A., *J. Geophys. Res.* 88, 10785-10807 (1983).
- Luebs, R.E., Davis, K.R., and Laag, A.E., *J. Environ. Qual.* 2, 137-141 (1973).
- Manley, S.L., and de la Cuesta, J.L., *Limnol. Oceanogr.* 42, 142-147 (1997).
- Moisier, A.R., Parton, W.J., Valentine, D.W., Ojima, D.S., Schimel, D.S., and Delgado, J.A., *global Biogeochem. Cycles* 10, 387-399 (1996).
- Munn, R.E., and Phillips, M.L., in *Progress in Biometeorology* (S.W. Tromp, ed.), Vol. 1, pp. 311-331. Swets and Zeitlinger, Amsterdam, 1975.
- National Academy of Sciences. "Nitrogen Oxides". National Academy of Sciences, Washington, DC, 1977a.

- Nightingale, P.D., Malin, G., and Liss, P.S., *Limnol. Oceanogr.* 40, 680-689 (1995).
- Oremaland, R.S., in "Microbial Growth on C₁ Compounds" (M.E. Lidstrom and F.R. Tabita, eds.), pp. 310-317. Kluwer, Dordrecht, The Netherlands, 1996.
- Potter, C.S., Klooster, S.A., and Chatfield, R.B., *Chemosphere* 33, 1175-1193 (1996).
- Primrose, S.B., and Dilworth, M.J., *J. gen. microbial.* 93, 177-181 (1976).
- Rice, P.J., Anderson, T.a., Cink, J.H., and Coats, J.R., *Environ. Toxiciol. Chem.* 15, 1723-1729 (1996).
- Rudolph, J., Koschorreck, M., and Conrad, r., *Soil Biol. Biochem.* 28, 1389-1396 (1996).
- Sanderson, M.G., *Global Biogeochem. Cycles* 10, 543-557 (1996).
- Swinnerton, J.W., Linnenborm, V.J., and Lamontagne, r.A., *Science* 167, 984-986 (1970).
- Tingey, D.T., in "Atmospheric Biogenic Hydrocarbons" (J.J. Bufalini and R.R. Arms. Eds.). Vol. 1. pp. 53-79. Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI, 1981.
- Van Cleemput, O., and el-Sebaay, A.S., *Adv. Agron.* 38, 159-181 (1985).
- Vedenina, I. Ya., and Zavarzin, G.a., *Mikrobiologiya* 48, 581-585 (1979).
- Wever, R., in "Microbial Growth on C₁ Compounds" (J.c. Murrell and D.P. Kelly, eds.), pp. 35-45. Intercept, Andover, UK, 1993.
- Wuebbles, D.J., and Edmonds, J., "Primer on Greenhouse Gases." Lewis, Chelsea, MI, 1991.
- Young, R.J., Dondero, N.C., Ludington, D.C., and Loehr, R.C., in "Identification and Measurement of Environmental Pollutants" (B. Westley, ed.), pp. 98-104. National Research Council, Ottawa, Canada, 1971.

المختصرات والمركبات والكراكيب

ABS	Alkylbenzene sulfonate
Alachlor	2-Chloro-2',6'-diethyl-N- (methoxymethyl) acetanilide
Aldicarb	2-Methyl-2-(methylthio) propionaldehyde O-(methylcarbamoyl)oxine
Aldrin	1,2,3,4,10,10-Hexachloro-1,4,4a,5,8,8a-hexahydro-exo-1,4-endo-5,8-dimethanonaphthalene
Ametryn	N-Ethyl-N'-(1-methylethyl)-6-(methylthio)-1,3,5-triazine-2,4-diamine
Amitrole	3-Amino-1,2,4-triazole
Asulam	Methyl(4-aminobenzenesulfonyl) carbamate
Atrazine	2-Chloro-4-ethylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazine
Azinphosmethyl	O,O-Dimethyl S-[4-oxo-1,2,3-benzotriazin-3(4H)yl] methyl phosphorodithioate
Barban	4-Chloro-2-butynyl 3-chlorocarbamate
Benomyl	1-(Butylcarbamoyl)-2-benzimidazole carbamic acid, methyl ester
Benthiocarb	S-4-Chlorobenzyl N,N-diethylthiocarbamate
Benzoylprop-ethyl	Ethyl N-benzoyl-N-(3,4-dichlorophenyl)-DL-alanine
BHC	Hexachlorocyclohexane
Bifenox	Methyl 5-(2,4-dichlorophenoxy)-2-nitrobenzoate
Bromoxynil	3,5-Dibromo-4-hydroxybenzonitrile

BTEX	Benzene, toluene, ethylbenzene, xylene
Butralin	4-(1,1-Dimethylethyl)-N-(1-methylpropyl)-2,6-dinitrobenzenamine
Buturon	3-(4-Chlorophenyl)-1-methyl-1-(1-methyl-2-propynyl)urea
Butylate	S-Ethyl diisobutylthiocarbamate
Captan	N-Trichloromethylthio-3a,4,7,7a-tetrahydrophthalimide
Carbofuran	2,4-Dihydro-2,2-dimethylbenzofuran-7-yl-methyl carbamate
Carboxin	5,6-Dihydro-2-methyl-1,4-oxathiin-3-carboxanilide
Chlomethoxynil	2,4-Dichlorophenyl-3'-methoxy-4'-nitrophenyl ether
Chloransulam	N-(2-Carbomethoxy-6-chlorophenyl)-5-ethoxy-7-fluoro [1,2,4]triazolo[1,5,c]pyrimidine-2-sulfonamide
Chlordane	1,2,4,5,6,7,8,8-Octachloro-2,3,3a-4,7,7a-hexahydro-4,7-methanoindane
Chlorfenvinphos	2-Chloro-1-(2,4-dichlorophenyl)vinyl diethyl phosphate
Chlornitrofen	2,4,6-Trichlorophenyl 4'-nitrophenyl ether
Chlorobenzilate	Ethyl 4,4'-dichlorobenzilate
Chloroneb	1,4-Dichloro-2,5-dimethoxybenzene
Chlorothalonil	Tetrachloroisophthalonitrile
Chlorotoluron	N-(3-Chloro-4-methylphenyl)-N'-dimethylurea
Chlorpropham	Isopropyl-N-3-chlorophenylcarbamate
Chlorpyrifos	O,O-Diethyl O-(3,5,6-trichloro-2-pyridyl) phosphorothioate

Chlorsulfuron	2-Chloro-N-([4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazine-2-yl] amino]carbonyl) benzenesulfonamide
CIPC	See Chlorpropham
CMC	Critical micelle concentration
Cyanazine	2-Chloro-4-(1-cyano-1-methylethylamino)-6-ethylamino-s-triazine
Cyanox	O,O-Dimethyl O-(4-cyanophenyl) phosphorothioate
2,4-D	1,4-Dichlorophenoxyacetic acid
Dalapon	2,2-Dichloropropionic acid
Dasanit	O,O-Diethyl O-[4-(methylsulfinyl)phenyl] phosphorothioate
4-(2,4-DB)	4-(2,4-Dichlorophenoxy)butyric acid
DBP	4,4'-Dichlorobenzophenone
DCNA	2,6-Dichloro-4-nitroaniline
DDD	1,1-Dichloro-2,2-bis(<i>p</i> -chlorophenyl)ethane
DDE	1,1-Dichloro-2,2-bis(<i>p</i> -chlorophenyl)ethylene
DDT	1,1,1-Trichloro-2,2-bis(<i>p</i> -chlorophenyl)ethane
DEHP	Di(2-ethylhexyl) phthalate
Denmert	S-n-Butyl S'- <i>p</i> -tert-butylbenzyl N-3-pyridyl dithiocarbonimidate
Diazinon	O,O-Diethyl O-(2-isopropyl-4-methyl-6-pyrimidinyl) phosphorothioate
Dicamba	3,6-Dichloro-2-methoxybenzoic acid
Dichlobenil	2,6-Dichlorobenzonitrile

Dichlorfop-methyl	Methyl 2-[4-(2,4-dichlorophenoxy) propionate
Dichlorvos	2,2-Dichlorovinyl dimethyl phosphate
Dicryl	N-(3,4-Dichlorophenyl)methacrylamide
Dieldrin	1,3,4,10,10-Hexachloro-6,7-epoxy-1,4,4a,5,6,7,8,8a-endo,exo-1,4:5,8-dimethanonaphthalene
Diethofencarb	Isopropyl 3,4-diethoxycarbanilate
Dietholate	O,O-Diethyl O-phenyl phosphorothioate
Dimethoate	O,O-Dimethyl S-(N-methylacetamide) phosphorodithioate
Dinitramine	N ³ , N ³ -Diethyl-2,4-dinitro-6-trifluoromethyl-m-phenylenediamine
Dinoseb	2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenol
Diphenamid	N,N-Dimethyl-2,2-diphenylacetamide
Diquat	1,1'-Ethylene-2,2'-dipyridylum
Disulfoton	O,O-Diethyl S-(2-ethylthioethyl)phosphorodithioate
Diuron	3-(3,4-Dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea
DNAPL	Dense nonaqueous-phase liquid
DNOC	4,6-Dinitro-o-cresol
DOC	Dissolved organic C
Dursban	See chlorpyrifos
Dyfonate	O-Ethyl S-phenyl ethylphosphonodithioate
EDB	1,2-Dibromoethane (syn: ethylene dibromide)

Endosulfan	6,7,9,10,10-Hexachloro-1,5,5a,6,9,9a-hexahydro-6,9-methano-2,4,3-benzodioxathiapin-3-oxide
Endothal	3,6-endo-Oxohexahydrophthalate
Endrin	1,2,3,4,10,10-Hexachloro-6,7-epoxy-1,4,1,5,6,7,8,8a-octahydro-endo,endo-1,4:5,8-dimethanonaphthalene
Eanthoprop	O-Ethyl S,S-dipropyl phosphorodithioate
EPTC	S-Ethyl dipropyldithiocarbamate
Ethiofencarb	α -Ethylthio- <i>p</i> -tolyl methylcarbamase
Fenitrothion	O,O-Dimethyl O-(4-nitro- <i>m</i> -tolyl)phosphorothioate
Fensulfothion	Diethyl-4-(methylsulfinyl)phenyl phosphorothionate
Fenthion	O,O-Dimethyl O-(3-methyl-4-methylthiophenyl)phosphorothioate
Flamprop-methyl	Methyl N-benzoyl-N-(3-chloro-4-fluorophenyl)-2-aminopropionate
Fluchloralin	N-(2-Chloroethyl)- α,α,α -trifluoro-2,6-dinitro-N-propyl- <i>p</i> -toluidine
Fluometuron	N'-(3-Trifluoromethylphenyl)-N-N-dimethylurea
Fluvalinate	α -Cyano-3-phenoxybenzyl 2-[2-chloro-4-(trifluoromethyl)anilino]-3-methylbutanoate
Fonofos	O-Ethyl-S-phenyl ethylphosphonodithioate
Glyphosate	2-Amino-4-(methylphosphinyl)butanoic acid
Glyphosate	N-Phosphonomethylglycine
Guthion	O,O-Dimethyl S[(4-oxo-1,2,3-benzotriazin-3(4H)-yl)phosphorodithioate

Heptachlor	1,4,5,6,7,8,8-Heptachloro-3 α ,4,7,7 α -tetrahydro-4,7-methanoindene
Hexazinone	3-Cyclohexyl-6-(dimethylamino)-1-methyl-1,3,5-triazine-2,4(1 <i>H</i> , 3 <i>H</i>)-dione
Hinosan	O-Ethyl S,S-diphenyl phosphorodithiolate
HMX	Octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazocine
Imugam	N-[2,2,2-Trichloro-1-(3,4-dichloroanilino)ethyl]formamide
Ipazine	2-Chloro-4-diethylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazine
IPC	Isopropyl N-phenylcarbamate
Iprodione	3-(3,5-Dichlorophenyl)-N-1-methylethyl-2,4-dioxo-1-imidazolidinecarboxamide
Isodrin	An isomer of aldrin
Isofenphos	2-[(Ethyoxy[(1-methylethyl)amino]phosphinothioyl)oxy]-benzoic acid 1-methylethyl ester
Isoproturon	N-(4-Isopropylphenyl)-N',N'-dimethylurea
Karsil	N-(3,4-Dichlorophenyl)-2-methylpentaneamide
Kepone	Decachloro-octahydro-1,3,4-methano-2H-cyclobuta(cd)pentalene-2-one
Kitazin P	S-Benyl O,O-diisopropyl phosphorothiolate
Lindane	γ -1,2,3,4,5,6-Hexachlorocyclohexane
Linuron	3-(3,4-Dichlorophenyl)-(-1-methoxy-1-methylurea
Malathion	O,O-Dimethyl S-(1,2-bis-carbethoxy)ethyl phosphorodithioate

MBC	Methyl benzimidazol-2-yl carbamate
MBOCA	4,4'-Methylene-bis(2-chloroaniline)
MCPA	2-Methyl-4-chlorophenoxyacetic acid
MCPB	4-(4-Chloro-2-methylphenoxy)butyric acid
Mecoprop	2-(2-Methyl-4-chlorophenoxy)propionic acid
Metamitron	4-Amino-3-methyl-6-phenyl-1,2,4-triazin-5(4H)one
Methyl parathion	O,O-Dimethyl O-(p-nitrophenyl)phosphorothioate
Metolachlor	2-Chloro-N-(2-ethyl-6-methylphenyl)-N-(2-methoxy-1-methylethyl)acetamide
Metribuzin	4-Amino-6-(1,1-dimethylethyl)-3-(methylthio)-1,2,4-triazin-5(4H)one
Mirex	Dodecachlorooctahydro-1,3,4-metheno-2H-cyclobuta (cd)penatalene
Monocrotophos	Dimethyl-(E)-1-methyl-2-methylcarbamoylvinyl phosphate
Monolinuron	3-(4-Chlorophenyl)-1-methoxy-1-methylurea
Monuron	3-(4-Chlorophenyl)-1,1-dimethylurea
NAPL	Nonaqueous-phase liquid
Napropamide	N,N-Diethyl-2-(1-naphthalenyloxy)propionamide
Nitrofen	2,4-Dichlorophenyl p-nitrophenyl ether
NTA	Nitrilotriacetic acid
Obrbencarb	S-2-Chlorobenzyl diethylthiocarbamate
Ordram	S-Ethyl hexahydro-1H-azepine-1-carbothioate

Oryzalin	3,5-Dinitro-N ⁴ ,N ⁴ -dipropylsulfanilamide
PAH	Polycyclic aromatic hydrocarbon
Paraoxon	Diethyl p-nitrophenyl phosphate
Paraquat	1,1'-Dimethyl-4,4'-bipyridinium
Parathion	O,O-Diethyl O-(p-nitrophenyl)phosphorothioate
PCB	Polychlorinated biphenyl
PCE	Perchloroethylene (syn: Tetrachloroethylene)
PCNB	Pentachloronitrobenzene
PCP	Pentachlorophenol
Phorate	O,O-Diethyl S-(ethylthio)methyl phosphorodithioate
Picloram	4-Amino-3,5,6-trichloropicolinic acid
Pirimiphos-methyl	O-(2-Dimethylamino-6-methylpyrimidin-4-yl) O,O-dimethyl phosphorothioate
Profluralin	N-(Cyclopropylmethyl) <i>a,a,a</i> -trifluoro-2,6-dinitro-N-propyl-p-toluidine
Propachlor	2-Chloro-N-isopropylacetanilide
Propanil	N-(3,4-Dichlorophenyl)propionamide
Pyrazon	5-Amino-4-chloro-2-phenylpyridazine-3(2H)one
RDX	Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine
SBR	Structure-biodegradability relationship
Sevin	1-Naphthyl N-methylcarbamate
Silvex	2-(2,4,5-Trichlorophenoxy)propionic acid

Simazine	2-Chloro-4,6-bis-ethylamino-1,3,5-triazine
Sucralose	4-Chloro-4-deoxy- α ,D-galactopyranosyl-1,6-dichloro-1,6-dideoxy- β ,D-fructofuranoside
Swep	Methyl-N-(3,4-dichlorophenyl) carbamate
2,4,5-T	2,4,5-Trichlorophenoxyacetic acid
TCA	Trichloroacetic acid
TCDD	2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin
TCE	Trichloroethylene
Terbutryn	2-Ethylamino-4-(t-butylamino)-6-methylthio-s-triazine
Tetrachlorvinphos	2-Chloro-1-(2',4'-5'-trichlorophenyl)vinyl dimethyl phosphate
Thiram	Tetramethylthiuram disulfide
TNT	2,4,6-Trinitrotoluene
Tordon	4-Amino-3,5,6-trichloropicolinic acid
Toxaphene	Chlorinated camphene
Triadimefon	1-(4-Chlorophenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1,2,4-triazol-1-yl)butan-2-one
Trichlorofon	2,2,2-Trichloro-1-hydroxyethyl phosphonate
Trichloronat	O-Ethyl O-2,4,5-trichlorophenyl ethylphosphonothionate
Trichlopyr	3,5,6-Trichloro-2-pyridinyloxyacetic acid
Trifluralin	α,α,α -Trifluoro-2,6-dinitro-N,N-dipropyl-p-toluidine
Trithion	O,O-Diethyl S-(4-chlorophenylthio)methyl phosphorodithioate

Vernolate	S-Propyl dipropylthiocarbamate
Vinclozolin	3-(3,5-Dichlorophenyl)-5-ethenyl-5-methyl-2,4-oxa- zolidinedione
Zinophos	O,O-Diethyl 2-pyrazinyl phosphorothionate

قائمة المصطلحات العلمية

A

Abiotic transformation	التحولات اللا حيوية
Above – ground reactor	المفاعل فوق الأرض
Above – ground treatment	المعالجة فوق الأرض
Acclimation	الأقلمة
Acenaphthene	إينافين
Acenaphthylene	أسينافين
Acetate	للخلات
Acetogen (S)	
Acetone	الأسيتون
Acidity	الحموضة
Activated carbon	الكربون المنشط
Activated sludge	الحماء المنشطة
Adaptation	التكيف
نماذج الانتقال الميكروبي بحركة الهواء والانتشار	
Advective – dispersive microbial transport models	
Adsorption	الانمصاص
Advection	حركة الهواء الاقضية التي تغير الحرارة
Aereation	التهوية
Aerators	مولدات الهواء
Aerobic	هوائي
Aerobic bio degradation	الانحلال الحيوى الهوائى
Aerobic microorganisms	الكائنات الدقيقة الهوائية
Aerobic - anaerobic	هوائى - لا هوائى
Aerobic – anaerobic cycling	التدوير الهوائى - اللا هوائى
Air	الهواء

Air emission	انبعاثات الهواء
Air injectors	وحدات حقن الهواء
Air sparging	تبذيل الهواء
Air stripping	تقليب الهواء
Air flows	للمسبب الهواء
Alcohols	الكحولات
Alicyclic hydrocarbons	الايديروكربونات اللا حلقة
Aliphatic hydro carbons	الايديروكربونات الأليفاتية
Alkanes	الالكانات (مشبعة)
Alkenes	الالكانات (غير مشبعة)
Alkynes	الكاينك

مركز معلومات تكنولوجيا المعالجة البديلة

Alternative treatment technology information center

Ames - test	اختبار - ايمز لقياس التأثيرات الطفرية
Aminoaromatic compounds	المركبات الامينية العطرية
Ammonia	الأمونيا
Anerobic	لا هوائي
Anerobic biodegradation	الانتهيار الحيوي اللا هوائي
Anaerobic bioreactors	المفاعلات الحيوية اللا هوائية
Anaerobic digester (S)	المهضم اللا هوائي
Anearobic fixed - film reactors	مفاعلات الغشاء الثابت اللا هوائية
Anaerobic microorganisms	الكائنات الدقيقة اللا هوائية
Anaerobic transformation	التحول اللا هوائي
Anaerobic - aerobic cycling	التدوير اللا هوائي - الهوائي
Anaerobic - aerobic process	العمليات اللا هوائية - الهوائية
Anaerobic fluidized - bed reactor	مفاعل مرنك السائل اللا هوائي
Analogue enrichment	الاغناء المرافق
Analogues	المراذفات - المشتقات

Analytical methodologies	طرق التحليل
Aniline	الأنيلين
Anisoles , halogenated	الأيسولات الهالوجينية
Anoxic	فقير في الأكسجين
Anoxic / anaerobic	مجمع فقر الأكسجين / لا هوائية
Anoxic / anaerobic treatability	المعالجة لفقر الأكسجين / لا هوائية
Anthracene	الأنثراسين
Anthracene oil	زيت الأنثراسين
Anthraquinme	انثراكوينون
Aquatic environments	البيئات المائية
Aquifer	الطبقة الصلبة المائية
Aquifer microorganisms	الكائنات الدقيقة في الطبقة الصلبة المائية
Aquifer permeability	نفذية الطبقة الصلبة المائية
Aquifer solids	المواد الصلبة في الطبقة الصلبة المائية
Arene oxides	أكسيدات الأرين
Aroclors	أروكلورات
Aromatic hydrocarbons	الهيدروكربونات العطرية
Halogenated aromatic compounds	المركبات العطرية الهالوجينية
Arrhenius equation	معادلة أرهنيوس
Ash	الرماد
Asphalts	الأسفلت
Availability	التيسر
Aviation gasoline	جازولين الطائرات

B

Bacteria	البكتريا
Beaches	الشواطئ
Bedrock	الصخر الصلب
Benzene	البنزين

Benzoate	البنزوات
Benzo [a] anthracene	بنزو (الفا) أنثراسين
Benzo [a] flouranthene	بنزو (الفا) فلورانسين
Benzo [b] fluoranthena	بنزو (بيتا) فلورانسين
Bio augmentation	الزيادة أو الاتماء الحيوى
Biochemical oxygen demand (BOD)	مطلب الاكسجين البيوكيميائى
Biodegradability	القابلية للانهيار الحيوى
Biodegradation	الانهيار الحيوى
Biodegradation rates	معدلات الانهيار الحيوى
Bioemulsifiers	المستحلبات الحيوية
Bioengineering	الهندسة الحيوية
Biofilters	المرشحات الحيوية
Biofilm	الفيلم الحيوى
Biomass	الكتلة الحيوية
Bioprocess	تصميم العملية الحيوية
Bioprocess optimization	موازنة العملية الحيوية
Bioreactors	المفاعلات الحيوية
Bioremediation	المعالجة الحيوية
Biosorption	الامتصاص الحيوى
Biostimulation	التنشيط الحيوى
Biotechnology products	نواتج التكنولوجيا الحيوية
Biotransformation	التحول الحيوى
Biotreatability protocols	بروتوكولات المعاملة الحيوية
Bioventing	التهوية الحيوية
Blowers	المراوح
Borohole tools	وسائل عمل الثقوب
Boundary conditions	الظروف المحيطة
Bradyhizobium	براديبيزوبيوم

Bulking agents	مواد التضخيم الحجمى
Bulking density	كثافة الحجم المضخم
Bunker C oil	زيت كربين الفحم الحجرى
Bunker fuel oil	زيت وفود الفحم الحجرى

C

Canadian Environmental protection Act (CEPA)	قانون حماية البيئة الكندى
Capillary	الشعري
Capillary fringe	الشرائيب الشعريه
Capillary water	الماء الشعري
Carbon	الكربون
Carcinogens	المواد المسرطنة
Cation exchange capacity	سعة التبادل الكاتيوني
Cellobiose	سيلوبايوز
Central metabolic pathways	مسارات التمثول المركزى
CERCLA : Comprehensive environmental response	الاستجابة البيئية الشاملة
Chemical oxidation	الأكسدة الكيمائية
Chemical oxygen demend	مطلب الاكسجين الكيمائى
Chemical treatment process	عملية المعاملة الكيمائية
Chlorinated aliphatic compounds (CAC's)	المركبات الأليفاتية الكلورينية
Clay	الصامال - الطين
Cleanup goals	اهداف التنظيف
Cleanup option	اختيار التنظيف
Cleanup time	وقت التنظيف
Clean water act (CWA)	قانون نظافة الماء
Clostridium sp.	أنواع الكلوستريديوم
Closure	الاعلاق
Code of federal regulation	دستور التشريع الفيدرالى

Codisposal	التخلص التصادفي
Coke oven	فرن الفحم
Colloidal filtration theory	نظرية الترشيح الغروي
Cometabolism	للمثيل التصادفي
Competitor (S)	المنافس - المتنافس
Compost (ing)	خليط من أوراق الشجر والروث
Computer code	شفرة الحاسب الآلي
Confined treatment facility	وسيلة المعاملة المغلقة
Congeners	الأقرن
Connectivity	الارتباط
Conservation	المحافظة على القديم
Consortium	الاتحاد
Contact	التلامس
Contaminants	الموسخات
Continuity equation (S)	معادلة الاتصال
oxidation-Co	الأكسدة التصادفية
Core	المركز
Corrosivity	للتآكل
Corynebacterium	كورينيبكتيريا
Critical micelle concentration	تركيز الجسم الحرج
Cross - sectional area	المساحة العبرية
Crude oil	الزيت الخام

D

Debris	حطام - أنقاض
Dechlorination	فقد الكلورة
Deformation	فقد التكوين
Degreasers	فقد التشحيم
Dehalogenation	فقد الهالوجينية

Denitrification	فقد النترجة
Denitrifiers	فقد محثي النترجة
Density	الكثافة
Desorption	التحرر - عكس الامصاص
Desul fobacterium sp.	أنواع البكتريا المزيله للكبريت
Detection limit	حد للتقدير
Diffusion	الانتشار
Dioxin	الديوكسين
Discrete element	العنصر المنفرد
Disking	عمل الأقراص
Dispersants	المواد الناشرة
Dispersion	الانتشار
Dissolved organic carbon	الكربون العضوي المذاب
Drainage	الصرف

E

Effluent (S)	المتدفق - المتدفقات
Effluent standards	قياسية التدفق
Elevation head	رأس الصعود
Electron acceptor (S)	مستقبل أو مستقبلات الالكترون
Electron donor	مانح الالكترون
Electron sink	مفطن الالكترون
Emissions	الانبعاثات
Emulsifying agents	المواد المستحلبة
Encapsulation	الكبسلة
Energy source	مصدر الطاقة
Enhanced composting	المبأخ المحفز
Enrichment	الإنماء
Enzyme (S)	الإنزيم - الإنزيمات

Epoxides	الايوكسيدات - فئقة الأكسدة
Escherichia coli	إشريشيا كولاي
Etiological agents	المواد المتعلقة بالأمراض
Evaporation	التبخير
Excavation	الحفر
Experimental design	تصميم التجربة
Explosives	المفرقعات
Ex - situ	خارج مكان المخلفات
Extraction	الاستخلاص

F

Facilitated transport	النقل المطور
Facultative anaerobic microorganisms	الكائنات الدقيقة اللا هوائية الاختيارية
Fate and transport	المصير والنقل
Faults	الأخطاء
Federal plant pest Act	قانون الآفات النباتية للفيدرالى
Federal register	المسجل الفيدرالى
Fermentation	التخمير
Fertilizer (S)	السماذ - الأسمدة
Field capacity (ies)	السعة الحقلية
Field implementation	التنفيذ الحقلى
Filtration	الترشيح
Finite difference	الاختلاف الدقيق
Finite - element	العنصر الدقيق
Flavobacterium	الفلاوبكتيريوم
Flow	الانسياب
Flowmeters	مقاييس الانسياب
Flowmodels	نماذج الانسياب
Fluid	المائل

Fluid density	كثافة السائل
Fluid flux	تدفق السائل
Flushing	التدفق المفاجيء
Fouling	فاسد
Fracture flow	النسياب المتفرقات
Fractured bedrock	الصخر الممزق
Freons	الفلورونات
Fuels	الوقود
Fuel oil	زيت الوقود
Full scale	المستوى الكامل
Furfural (S)	الفورفورال (الدهيدسائل)

G

Gamma ray activity	نشط اشعة جاما
Gas	الغاز
Gas chromatography	الكروماتوجرافى الغازى
Gas chromatography/mass spectrometry (GC / MS)	الكروماتوجرافى الغازى المزود بمطياف الكتلة
Gas flow	انسياب الغاز
Gas oils	الزيوت الغازية
Gene expression	التعبير الجينى
Genetic exchange	التبادل الوراثى
Genetically engineered microorganisms	الكائنات الدقيقة المهندسة وراثيا
Geochemical models	النماذج الكيميائية الجيولوجية
Geochemical processes	العمليات الكيميائية الجيولوجية
Geologic structure	التركيب الجيولوجى
Geomembrane (S)	الغشاء الأرضى
Geotextiles (S)	المنسوجات الأرضية
Governing equation	المعادلة الحاكمة

Granular activated carbon (GAC)	الكربون المنشط المحبب
Gravitational acceleration	إسراع الجذب الأرضي
Gravitational water	ماء الجذب الأرضي
Gradation	التدرج
Great alkes	البحيرات العظمى
Grids	الشبكات المتصالية من القضبان
Ground penetrating radar	الرادار النفاذ للأرض
Ground water	الماء الأرضي
Ground water flow	انسياب الماء الأرضي
Ground water flow models	نماذج انسياب الماء الأرضي
Ground water recovery	استرجاع الماء الأرضي

H

Half life	نصف فترة الحياة
Hazardous waste	النفايات الضارة
Hazardous waste sites	مواقع النفايات الضارة
Heat	الحرارة
Heating oil	زيت التدفئة
Heavy metals	العناصر الثقيلة
Heavy oil	الزيت الثقيل
Henry's law	قانون هنري
Herbicides	مبيدات الأعشاب
Heterocyclic compounds	المركبات غير المتجانسة الحلقية
High density polyethylene	بولي إيثيلين عالي الكثافة
High performance liquid chromatography (HPLC)	الكروماتوغرافيا السائلة على الأداء
Humus	الدبال
Hydraulic	هيدروليكي
Hydraulic conductivity	التوصيل الهيدروليكي

Hydraulic gradient	التكرج الهيدروليكي
Hydrocarbons	الأيدروكربونات
Hydrodynamic advection – dispersion equation (APE)	معادلة الانتشار والحمل الألفي الديناميكي المائي
Hydrogen	الأيدروجين
Hydrogen peroxide	فوق أكسيد الكربون
Hydrogeology	الجيولوجيا المائية
Hydrolysis	التحليل المائي
Hydrolytic dehalogenation	فقد الهالوجين بواسطة التحلل المائي
Hygroscopic	هيجروسكوبية

I

Ignitability	القابلية للاشتعال
Immiscible fluids	الموائف غير القابلة للامتزاج
Impermeable layer	الطبقة غير المنفذة
Incineration	الحرق
Indigenous microorganisms	الكائنات الدقيقة المتوطنة
Indolic acids	أحماض الاندوليك
Industrial solvents	المذيبات الصناعية
Infiltration	الترشيع
Infrared gas analysis	تحليل الغاز للأشعة تحت الحمراء
Inhibitory factors	عوامل التثبيط
Injection	الحقن
Inorganic nutrients	المغذيات غير العضوية
Limiting bacterial population	المجموع البكتيري المحدد
In - situ	في نفس الموقع
In - situ bioremediation	المعالجة الحيوية في نفس مكان النفايات
Interactive methods	الطرق المتداخلة
Interim measures	المقاييس المؤقتة

Intermediates	الوسائط - المواد الوسيطة
Iron – reducing microorganisms	الكائنات الدقيقة المختزلة للحديد
Iron reduction	اختزال الحديد
Irrigation system	نظام الري
Inter species hydrogen transfer	نقل الأيدروجين بين الأنواع

J

Jet fuel	وقود الطائرات
----------	---------------

K

K = permeability	النفاذية
K = Hydraulic conductivity	التوصيل الهيدروليكي
Koc = organic carbon partition	معامل توزيع الكربون العضوي
Kow = octanol water partition	معامل توزيع الأوكتانول والماء

L

Logoon	بحيرة ضحلة
Land ban	تحريم الأرض
Land disposal	التخلص الأرضي من النفايات
Land farming	العمليات الزراعية الأرضية
Land treatment	معاملة الأرض
Land fill	التخلص من النفايات بالدفن في الأرض
Large – quantity generators (LQG's)	مولدات الكمية الكبيرة
LDR's = Land disposal restrictions	قيود التخلص الأرضي من النفايات
Leachate	ماء الغسيل أو الماء من التسرب
Leaching	التسرب
Legislation	التشريع
Liability	المسئولية
Light nonaqueous – phase liquid (LNAPL's)	السائل في المرحلة اللا مائية الضوئية
Ligninase	إنزيم ليجنينيز

Liner	الطبقة المبطنه
Liquid limit	حدود السائل
Loading rates	معدلات التحميل
Lubricating oils	زيوت التشحيم

M

Macronutrients	المغذيات الكبرى
Manure	المساح البلدى
Mass balance	ايزان الكتلة
Mass transfer	نقل الكتلة
Material safety data sheet (MSDS)	استمارة بيان امان المادة
Matrix	النسيج النشالى - المذيب
Mesophilic	الميزوفيلية
Metabolism	التمثيل
Metals	المعادن
Methanobacterium sp.	انواع البكتريا التى تنتج الميثان
Metharogenesis	نشوء الميثان
Methanogens	مولدات الميثان
Methanogenic consortia	مجموع الكائنات الدقيقة التى تولد الميثان
Methanotroph (S)	متغذيات الميثان
Methylotrophs	متغذيات الميثيل
Michaelis – Menton kinetic's	حركيات ميخائيل - منتون
Microcosm	النظام البيئى الصغير
Microorganisms	الكائنات الدقيقة
Microtox	التقدير الدقيق للسمية
Migration	الهجرة
Mineralization	المعدنة
Mixed substrate utilization	استخدام الوسيط المختلط
Mixed wastes	النفايات المختلطة

Mobility	الحركة
Model	النموذج
Moisture	الرطوبة
Moisture holding capacity	سعة مسك الرطوبة
Monitoring	الاستكشاف
Mulch (es)	الأغطية النباتية
Minicipal wastes	نفايات البلديات
Mutagens	المواد المطفرة

N

Natural gas	الغاز الطبيعي
Natural organic matter (NOM)	المادة العضوية الطبيعية
Non – growth substrate	الوسط غير النامي
Nonhalogenated compounds	المركبات اللا هالوجينية
Numerical approximation	التقريبات العددية
Numerical solutions	المحاليل العددية
Nutrient concentration	تركيز المادة المغذية
Nutrient formulations	مستحضرات المادة المغذية
Nutrient supplementation	إضافات المادة الغذائية
Nutrients	المواد المغذية

O

Octanol – water partition coefficient	معامل التوزيع الجزئي بين الأوكتانول والماء
Off - gas	الغاز الخارج
Oil pollution Act	قانون تلوث الزيت
Oil and grease	الزيت والشحم
Oil spill	انسكاب الزيت
Oil – water separator	فصل الزيت – الماء
Oleophilic fertilizers	الأسمدة المحبة للدهون
On – site treatment	المعاملة في نفس الموقع

OPA = oil pollution Act

قانون تلوث الزيت

Oxidants

المواد المؤكسدة

Oxidation - reduction

الأكسدة - الاختزال

Oxygenases

إنزيمات الأكسدة

Ozone

الأوزون

P

PAH = polaromatic hydro carbon

الهيدروكربون عديد الحلقة

Particle - size

حجم الجسيم

Passive bioremediation

المعالجة الحيوية السلبية

PCB = polychlorinated biphenyls

بيفينيل عديد الكلور

Penetration zone

منطقة النفاذية

Perched zones

مناطق الربط

Percolation

الترشيع

Permanent bonding

الربط الدائم

Permeability

النفاذية

Pesticides

مبيدات الآفات

Persistence

الثبات

pH

درجة الحموضة

Photolysis

الانهيار الضوئي

Photo synthetic (anoxygenic)

البناء الضوئي (نقص الأكسجين)

Physiochemical

طبيعي كيميائي

Plasmid (S)

بلازميد - بلازميدات

Plowing

الحراث

Polycyclic aromatic hydrocarbons

هيدروكربونات عطرية عديدة الحلقة

Polyethylene

بولي إيثيلين

Polymers

بوليمرات

Power rate model

نموذج معدل القوة

Precipitation

الترسيب

Pressure effect

تأثير الضغط

Prepared bed

المرقد المجهر

Protozoa

بروتوزوا

Q

Quantum yield

ناتج الكوانتم

Quaternary ammonium compounds

مركبات الأمونيوم الرباعية

Quaternary carbon

الكربون الرباعي

R

Radial diffusion model

نموذج انتشار الإشعاع

Recycle

إعادة التدوير

Reduction

الاختزال

Regulations

التشريعات

Remediation

المعالجة

Remote compounds

المركبات

Removal actions

لأعمال الإزالة

Rizosphere

ريزوسفير

Ring cleavage

انقسام الحلقة

Risks

المخاطر

Rotating – disk bioreactor

المفاعل الحيوي ذات القرص الدوار

S

Safety

الأمّن

Salinity

الملوحة

Scavengers

الكساحات

Secondary combustion chamber

غرفة الاحتراق الثانوية

Secondary contaminant

الملوثات الثانوية

Security

الأمّن

Sequestration

العزل - الفصل

Slurrying	عمل الروبة
Slurry – phase reactor	مفاعل مرحلة الروبة
Soil piles	بالات التربة
Solubilization	الذوبانية
Sorption	الامتصاص
Structure – biodegradability relationship	العلاقة بين التركيب والانهيار الحيوى
Substituents	المواد الاحلالية
Super fund sites	المواقع ذات الميزانيات الكبيرة
Surfactants	المواد ذات النشاط السطحي
Swep	الكس
Synergism	التكشيط

T

2,4,5 - T	مبيد الحشائش ٥,٤,٢ - تى
Temperature	درجة الحرارة
Thermophilic	محب للحرارة
Toxic (toxicity)	سالم (السمية)
Toxic substances control act (TSCA)	قانون السيطرة على المواد السامة
Transformation	التحول
Transport	النقل
Treatability studies	دراسات المعاملة
Treatment	المعاملة
Treatment / Storage / Disposal Facilities (TSD)	إمكانات المعاملة / التخزين / التخلص
Trickling filter	مرشح التكطيط
Triple rinsing	الغسيل الثلاثى
TNT = trinitrotoluene	ترأى نيتروتولوين
Turbulence	الهياج - الاذومات

U

Underground storage tanks	خزانات المخزين تحت الأرض
---------------------------	--------------------------

US. Department of agriculture (USDA)
 US. Environmental protection agency (EPA)
 Unsaturated flow models
 Unsaturated zone
 UV - irradiation
 UV light

وزارة الزراعة الأمريكية
 وكالة حماية البيئة الأمريكية
 نماذج الانسياب غير المشبع
 الأرض غير المشبعة
 الإشعاع بالأشعة فوق البنفسجية
 الضوء فوق البنفسجي

V

Vacuum
 Vacuum wells
 Vadose zone
 Vapor
 VC = Vinyl chloride
 Vent wells
 Venting rate
 Ventilation systems
 Viscosity
 Volatile compounds
 Volatile organic compounds (VOC's)
 Volatile organic pollutants
 Volatility
 Volatilization

التفريغ
 آبار التفريغ
 طبقة الغادوز
 البخار
 كلوريد الفينيل
 الآبار المتهواة
 معدل التهوية
 نظم التهوية
 اللزوجة
 المركبات المتطايرة
 المركبات العضوية المتطايرة
 الملوثات العضوية المتطايرة
 التقلبية للتطاير
 التطاير

W

Waste
 Waste treatment plant
 Wastewater
 Water table
 Watershed
 Wells

النفايات
 مصنع معالجة النفايات
 الماء العادم
 جدول الماء
 متجمع الأمطار
 الآبار

Windrow

الركام

Wood chips

رقائق الخشب

Wood – preserving wastes

نفايات حفظ الخشب

Y

Yeast

الخميرة

Yield (aquifer)

المحصول (الطبقة الصلبة المائية)

Zero – order kinetics

حركات مرتبة للصفر

قائمة مطبوعات

الأستاذ الدكتور زيمان هادي عبد الحميد

أستاذ كيمياء المبيدات والسموم بكلية الزراعة جامعة عين شمس

م	اسم الكتاب	سنة الطبع	الناشر
١	الاتجاهات الحديثة في المبيدات ومكافحتها ٢ ج	١٩٩٥	الدار العربية
٢	وقاية النباتات والامن الغذائي	١٩٩٥	المكتبة الاكاديمية
٣	الافات الحشرية والحيوانية	١٩٩٥	المكتبة الاكاديمية
٤	الملوثات الكيميائية والبيئة	١٩٩٦	الدار العربية
٥	افات الفخيل والتمور	١٩٩٦	المكتبة الاكاديمية
٦	اساسيات العلوم البيئية الزراعية	١٩٩٨	كلية الزراعة جامعة عين شمس
٧	انقلاب الجنس وفقد المناعة بين المبيدات والهرمونات	١٩٩٩	كانزا جروب
٨	المكافحة المستتيرة للأمراض النباتية	١٩٩٩	كانزا جروب
٩	انتاج القطن ونظم السيطرة المتكاملة علي الافات	١٩٩٩	الدار العربية
١٠	التسمم الغذائي والملوثات الكيميائية	١٩٩٩	الدار العربية
١١	تحليل مبيدات الافات	١٩٩٩	المكتبة الاكاديمية
١٢	موم الانسان والبيئة المبيدات / الديقسينات / الدخان الاسود / التليفون المحمول	٢٠٠٠	كانزا جروب
١٣	فساد الارض وتدمير الانسان المبيدات / المخدرات / الادوية / الهندسة الوراثية	٢٠٠٠	كانزا جروب
١٤	المبيدات الفطرية ومكافحة الأمراض النباتية	٢٠٠٠	كانزا جروب
١٥	ترشيد المبيدات في مكافحة الافات	٢٠٠٠	كانزا جروب
١٦	الموارد المائية والانتساخ بالمبيدات	٢٠٠٠	كانزا جروب

١٧	السمية البيئية والتفاعلات الحيوية	٢٠٠٠	الدار العربية
١٨	مخاطر المبيدات على الصحة العامة والبيئة	٢٠٠٢	كلزا جروب
١٩	التكنولوجيا الحيوية والجزيئية في محاربة الآفات الزراعية والاجهات البيئية	٢٠٠٢	كلزا جروب
٢٠	السموم النباتية ومكافحة الآفات	٢٠٠٢	كلزا جروب
٢١	نسخ وتقليد المبيدات	٢٠٠٣	كلزا جروب
٢٢	وبائية التمرض المزمع لمبيدات بين الصحة العامة والبيئة	٢٠٠٣	كلزا جروب
٢٣	مستحضرات وتطبيقات المبيدات بين القديم والحديث	٢٠٠٣	كلزا جروب
٢٤	بكتيريا باسيليس ثوريينجيسيز رائدة المبيدات الحيوية	٢٠٠٣	كلزا جروب
٢٥	الادارة المتكاملة لمكافحة آفات نخيل التمر	٢٠٠٤	كلزا جروب
٢٦	تخليق وتصنيع المبيدات ٢ ج	٢٠٠٤	كلزا جروب
٢٧	الجاذبات الجنسية "الفورمونات"	٢٠٠٤	كلزا جروب
٢٨	الادارة المتكاملة في مكافحة الاعشاب "الحشائش الضارة"	٢٠٠٥	كلزا جروب
٢٩	مقاومة الآفات لفضل المبيدات (المشكلة والحلول)	٢٠٠٥	كلزا جروب
٣٠	الامان النسبي للمبيدات الميكروبية والحيوية	٢٠٠٦	كلزا جروب
٣١	ادارة التعامل مع التسمم بالمبيدات	٢٠٠٦	كلزا جروب
٣٢	التأثيرات الصحية والبيئية للمبيدات والغزوات في حرب الخليج	٢٠٠٦	كلزا جروب
٣٣	المرشد في مكافحة آفات المنازل والصحة العامة	٢٠٠٦	كلزا جروب
٣٤	المبيدات والسرطان في الانسان	٢٠٠٨	كلزا جروب

٣٥	مبيدات التربة للزراعة	٢٠٠٨	كانزا جروب
٣٦	المختصر الحديث في علم السموم (التوكسيكولوجي) والمبيدات	٢٠٠٨	كانزا جروب
٣٧	المبيدات والطاقة	٢٠٠٨	كانزا جروب
٣٨	المبيدات : الخطر الداهم علي الاطفال والرضع والكبار	٢٠٠٨	كانزا جروب
٣٩	مقومات اتخاذ قرار الادارة المتكاملة للسيطرة علي الافات والمبيدات والاعداء الطبيعية	٢٠٠٩	كانزا جروب
٤٠	دليل التداول الامن بين مستخدمي وتجار المبيدات (التشريع والتدريب)	٢٠٠٩	كانزا جروب
٤١	كيفية وطرق احدثات فعل المبيدات علي الحشرات والنبات والتديبات	٢٠٠٩	كانزا جروب
٤٢	حماية البيئة	٢٠٠٩	كلية الزراعة
٤٣	تمثيل المبيدات في الكائنات الحية ودورها في تحديد الفاعلية والاضرار البيئية والصحية	٢٠٠٩	كانزا جروب
٤٤	المعالجة الحيوية للتخلص من بقايا ومخلفات المبيدات في المكونات البيئية	٢٠٠٩	كانزا جروب



أ. د. زيدان هندي عبد الحميد زيدان

* بكالوريوس العلوم الزراعية "حشرات" كلية الزراعة
جامعة عين شمس ١٩٦٣.

* ماجستير العلوم الزراعية "كيمياء مبيدات" كلية الزراعة
جامعة عين شمس ١٩٦٦.

* دكتوراه فلسفة العلوم الزراعية "مبيدات الآفات" كلية الزراعة جامعة عين شمس ١٩٦٩.

* مدرس في علوم وقاية النبات ١٩٦٩ - ١٩٧٤ بكلية الزراعة جامعة عين شمس.

* أستاذ مساعد في علوم وقاية النبات ١٩٧٤ - ١٩٧٩ بكلية زراعة جامعة عين شمس.

* أستاذ في علوم وقاية النبات ١٩٧٩ وحتى الآن بكلية الزراعة جامعة عين شمس .

* وكيل كلية الزراعة جامعة عين شمس لشنون الدراسات العليا ١٩٩٢ - ١٩٩٨ .

* مستشار علمي لشركة سوميتومو كيميكل اليابانية للمبيدات منذ ١٩٧٨ وحتى الآن في
مصر والدول العربية .

* المشاركة في معظم المؤتمرات المحلية والعالمية في مجالات وقاية النبات - كيمياء

المبيدات - مكافحة المتكاملة للآفات - المشاكل الخاصة بالتلوث البيئي .

* المشاركة في العديد من الدورات الخاصة بالتوعية بمخاطر المبيدات والملوثات البيئية

الأخرى في مصر والدول العربية الأخرى .

* الأشتراك في المشروعات القومية الخاصة بالمكافحة المستنيرة للآفات وال

والمكافحة الحيوية للآفات .

* عضو في العديد من الجمعيات في مجالات وقاية النبات والبيولوجيا

وكيمياء المبيدات والتوكسيكولوجي والمبيدات والتلوث البيئي .

